

Symmetrische und asymmetrische Chelatliganden
für die Modellierung der Tyrosinase-Reaktion
mit biomimetischen Kupferkomplexen:
spektroskopische und quantenchemische Studien

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Björn Ole Sander

Kiel, 2008

Referent: Prof. Dr. F. Tuczek

Korreferent: Prof. Dr. W. Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2008

Zum Druck genehmigt: 15.12.2008

Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

*Darin besteht das Wesen der Wissenschaft:
Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte.
Dann sieht man nach, ob es der Fall ist
und im Allgemeinen ist es nicht der Fall.*

Bertrand Russell (1872-1970)

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen binuklearen Kupfer-Komplexen, die durch Modellierung der Tyrosinase-Reaktion zum besseren Verständnis dieses ubiquitären Enzyms beitragen.

Die katalytische Aktivität der Tyrosinase gliedert sich in zwei Teilreaktionen: die *ortho*-Hydroxylierung von Monophenolen und die anschließende Oxidation zu *ortho*-Chinonen. Im Fokus dieser Arbeit steht die Hydroxylierungsreaktion, die nach Bindung von Sauerstoff als Peroxid an zwei Kupferatome in $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückender Weise über einen elektrophilen Angriff auf den aromatischen Ring abläuft. Durch kinetische und quantenchemische Untersuchungen an einem Cu_2 -bis(imin)-System konnten vier verschiedene Reaktionswege ermittelt und der eine energetisch günstigste Weg identifiziert werden. So konnte gezeigt werden, dass die Hydroxylierung über das σ^* -Orbital des Peroxids laufen kann und nicht auf das π^*_σ -Orbital begrenzt ist, wie frühere Studien vermuten ließen.^[1]

Weiterhin wurde ein neues Modellsystem auf Grundlage von Informationen aus der Kristallstruktur der Tyrosinase entwickelt und seine Reaktivität spektroskopisch untersucht. Der verwendete Pyridin-Ligand ist asymmetrisch aufgebaut, um eines der Kupfer-Zentren für die Koordination eines externen Substrats zugänglich zu machen. Auf diese Weise sollte die Bindungsgeometrie vorgegeben und im Hinblick auf nachfolgende Hydroxylierung optimiert werden. Explizit bedeutet dies, dass Hydroxylierung des Liganden selbst verhindert werden soll und die O-O-Achse des gebundenen Peroxids auf den aromatischen Ring des externen Substrats gerichtet sein soll. Experimente mit einem elektronenreichen Phenol zeigten allerdings keine Tyrosinase-Aktivität des neuen Systems.

Abstract

The subject of this thesis are different types of dinuclear copper complexes which are studied with regard to tyrosinase for a better understanding of the reactions of this ubiquitous enzyme.

The catalytic activity of tyrosinase is divided into two parts: The ortho-hydroxylation of monophenols and the following oxidation to ortho-quinones. In the focus of this thesis is the hydroxylation reaction that takes place in the following way: dioxygen is $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ bound between two copper atoms and performs an electrophilic attack on the aromatic ring. Four different reaction pathways could be investigated by kinetic and quantum chemical analyses of a Cu_2 -bis(imine) system and the energetically favoured pathway could be identified. It could be demonstrated that the electrophilic attack is performed via the σ^* -orbital of the peroxide and is not limited to the π^*_{σ} -orbital of peroxide as suggested in previous studies.^[1]

Furthermore a new model system based on information from the crystal structure of tyrosinase was developed and its reactivity was analysed spectroscopically. The synthesised mixed amine/pyridine ligand is designed asymmetrically to make one copper centre accessible for coordination of an external substrate. Thus the binding geometry should be specified and optimised for hydroxylation. Explicitly this means that hydroxylation of the ligand itself should be avoided and the O-O-axis of the bound peroxide should point directly to the aromatic ring of the coordinated external substrate. However, experiments with an electron poor phenol gave no hint of tyrosinase-like activity of the new system.

I EINLEITUNG	1
I.1 KUPFERHALTIGE ENZYME	1
I.2 HÄMOCYANIN UND CATECHOL-OXIDASE	3
I.3 TYROSINASE	7
I.3.1 ALLGEMEINES	7
I.3.2 TYROSINASE UND ALBINISMUS	9
I.3.3 BIOSYNTHESE DES MELANINS	10
I.3.4 KATALYTISCHER ZYKLUS DER TYROSINASE	13
I.4 MODELLKOMPLEXE ZUR UNTERSUCHUNG DER TYROSINASE-REAKTION	15
I.5 AUFGABENSTELLUNG	19
II EXPERIMENTELLES UND SYNTHESSEN	20
II.1 GERÄTE UND METHODEN	20
II.1.1 CHEMIKALIEN UND PROBENVORBEREITUNG	20
II.1.1 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	20
II.1.2 MIR-SPEKTROSKOPIE	21
II.1.3 RAMAN-SPEKTROSKOPIE	21
II.1.4 KRISTALLSTRUKTURANALYSE	22
II.1.5 NMR-SPEKTROSKOPIE	22
II.1.6 ELEMENTARANALYSE	22
II.1.7 HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)	23
II.2 SYNTHESSEN	24
II.2.1 SYNTHESE VON TETRAKIS(ACETONITRIL)KUPFER(I)PERCHLORAT	24
II.2.2 SYNTHESE VON DAPA	25
II.2.3 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$	26
II.2.4 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	27
II.2.5 SYNTHESE VON ISOPHTHALALDEHYD-D ₆	28
II.2.6 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA-D}_6)](\text{ClO}_4)_2$	29
II.2.7 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-D}_6\text{-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	30

II.2.8 SYNTHESE VON DMPA	31
II.2.9 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$	32
II.2.10 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2/(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$	33
II.2.11 SYNTHESE VON IMIN-C2	35
II.2.12 SYNTHESEVERSUCH VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{IMIN-C2})](\text{ClO}_4)_2$	36
II.2.13 SYNTHESEVERSUCH VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{IMIN-C2})(\text{X})_2](\text{ClO}_4)_2$	37
II.2.14 SYNTHESE VON AMIN-C2	38
II.2.15 SYNTHESEVERSUCH VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{AMIN-C2})](\text{ClO}_4)_2$	40
II.2.16 SYNTHESEVERSUCH VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{AMINO-C2})](\text{ClO}_4)_2$	41
II.2.17 SYNTHESE VON 3-BROMOMETHYLBENZALDEHYD	42
II.2.18 SYNTHESE VON 3-DMPA-BENZALDEHYD	43
II.2.19 SYNTHESE VON IMIN-C2-DMPA	44
II.2.20 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{IMIN-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$	45
II.2.21 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{IMIN-C2-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$	46
II.2.22 SYNTHESE VON AMIN-C2-DMPA	47
II.2.23 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{AMIN-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$	48
II.2.24 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{AMIN-C2-DMPA})(\text{OH})(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2$	49
II.2.25 SYNTHESE VON IMIN-C3-DMPA	50
II.2.26 SYNTHESE VON AMIN-C3-DMPA	51
II.2.27 SYNTHESE VON UNS-DMPA	52
II.2.28 SYNTHESE VON $[\text{Cu(I)}_2(\text{UNS-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$	54
II.2.29 SYNTHESE VON $[\text{Cu(II)}_2(\text{UNS-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$	55
II.2.30 SYNTHESE VON 3,7,11-[(PYRID-2-YL)METHYL]-3,7,11-TRIAZA-1,5,9(1,3)-TRIBENZENA-CYCLODODECAPHAN	56

III DAS DAPA-SYSTEM	58
III.1 EINFÜHRUNG	58
III.2 KRISTALLSTRUKTUR	60
III.3 UV/VIS SPEKTROSKOPIE	65
III.4 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	67
III.5 KINETIK	75
III.6 DISKUSSION DER REAKTIONSWEGE AUS DFT-RECHNUNGEN	82
III.7 ZUSAMMENFASSUNG	87
IV SYMMETRISCHE XYL-PYRIDIN-SYSTEME	94
IV.1 DAS IMIN-C2-SYSTEM	95
IV.1.1 EINFÜHRUNG	95
IV.1.2 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	96
IV.1.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	100
IV.2 DAS AMIN-C2-SYSTEM	103
IV.2.1 EINFÜHRUNG	103
IV.2.2 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	106
IV.2.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	108
IV.3 DAS DMPA-SYSTEM	110
IV.3.1 KRISTALLSTRUKTUR	110
IV.3.2 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	114
IV.3.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	123
IV.4 FAZIT	129

V ASYMMETRISCHE LIGANDEN	132
V.1 EINLEITUNG	132
V.2 IMIN-C2-DMPA	134
V.2.1 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	134
V.2.2 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	137
V.3 AMIN-C2-DMPA	139
V.3.1 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	139
V.3.2 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	141
V.4 UNS-DMPA	143
V.4.1 SYNTHESE	143
V.4.2 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	147
V.4.3 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	149
V.5 TIEFTEMPERATUR-OXYGENIERUNG	151
V.6 FAZIT	163
 VI ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	 166
 VII LITERATUR	 170

I Einleitung

I.1 Kupferhaltige Enzyme

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement, das in vielen Organismen im ppm-Maßstab vorkommt (der menschliche Körper weist ca. 110 mg Kupfer pro kg Körpergewicht auf). Die empfohlene Tagesdosis an Kupfer beträgt etwa 0.9 mg.^[2] Als Kofaktor in verschiedenen Enzymen katalysiert es hauptsächlich Redox-Reaktionen. Diese kupferhaltigen Proteine übernehmen dabei verschiedene Aufgaben wie Bindung, Aktivierung und Reduktion von Sauerstoff, Superoxid oder Nitrit (vgl. Abb. I.1).

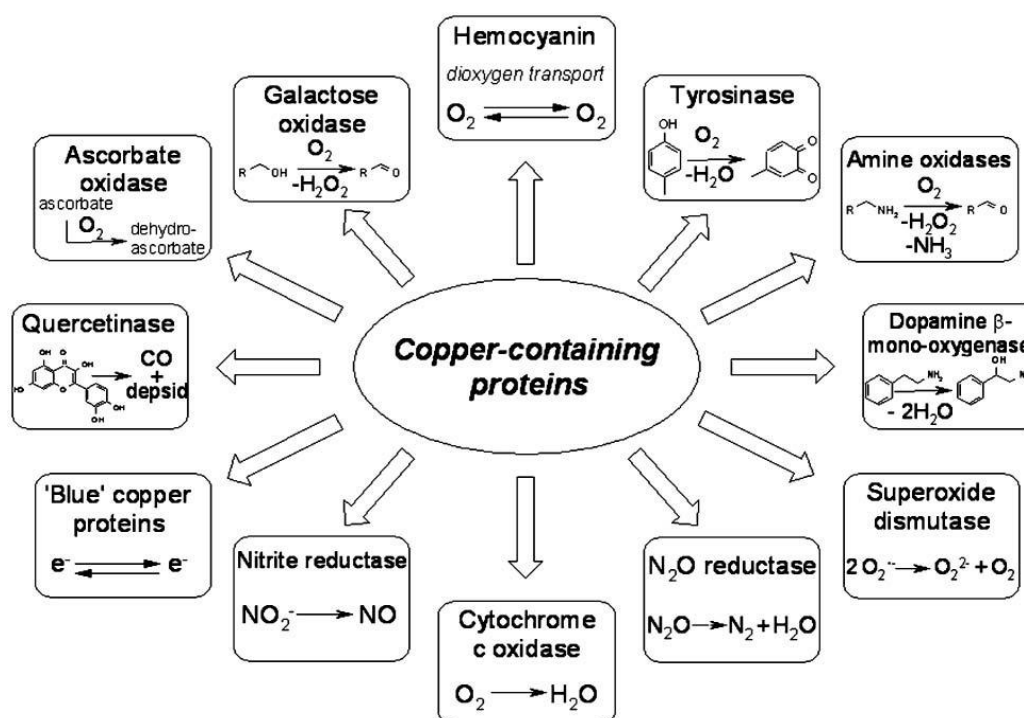


Abb. I.1: Verschiedene Aufgaben von Kupfer-Enzymen^[3]

Dabei werden die verschiedenen Formen von Kupfer-Zentren aufgrund von spektroskopischen Eigenschaften der oxidierten Form, die eine d^9 -Konfiguration besitzt, in verschiedene Klassen eingeteilt. Niedermolekulare Kupfer(II)-Komplexe haben im Allgemeinen eine tetragonale Geometrie mit vier stark gebundenen

äquatorialen Liganden und keinen (quadratisch-planar), einem (quadratisch-pyramidal) oder zwei (oktaedrisch) schwächer gebundenen axialen Liganden. Dabei bildet das $d_{x^2-y^2}$ Orbital das halbbesetzte HOMO, das in Richtung der äquatorial gebundenen Liganden zeigt, woraus starke antibindende Wechselwirkung resultiert. Im Absorptionsspektrum der Cu(II)-Komplexe werden daher neben intensiven elektrisch dipol-erlaubten LMCT-Übergängen schwächere spinverbotene d-d-Übergänge in das halbbesetzte $d_{x^2-y^2}$ Orbital beobachtet, die wertvolle Hinweise auf die Geometrie der Komplexe geben können.

Klassischer Weise gibt es eine Einteilung in drei verschiedene Zentren:^[4, 5]

1) Blaue Kupfer (Typ 1): Kupfer-Typ 1 Komplexe zeigen eine intensive Bande um 600 nm ($\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die aus einem LMCT-Übergang eines Thiolat-Liganden in verzerrt tetraedrischer Koordination resultiert und die blaue Farbe verursacht. Diesen Kupfer-Zentren kommt die Aufgabe reversiblen Elektronentransfers zu. Als Beispiele sind Plastocyanin und Azurin zu nennen.^[6]

2) Normales Kupfer (Typ 2): Kupfer-Typ 2 Zentren mit tetragonaler Koordination weisen keine intensiven LMCT-Banden im sichtbaren Bereich auf, zeigen aber schwache Laporte-verbotene d-d-Banden. Ihr ESR-Spektrum gleicht dem üblicher Cu(II)-Komplexe mit N- und O-Donoren, woraus die Bezeichnung „normales Kupfer“ resultiert. Kupfer-Typ 2 Zentren haben verschiedene Funktionen wie Elektronentransfer und Sauerstoffaktivierung für aliphatische Hydroxylierung oder Redoxprozesse.^[7]

3) Gekoppelte binukleare Kupfer-Zentren (Typ 3): Die Kupferatome in Typ 3 Zentren sind stark antiferromagnetisch gekoppelt und haben daher einen Spin von $s = 0$. Sie zeigen kein Signal im ESR-Spektrum wie die Typ 1 und 2 Zentren, besitzen aber im Absorptionsspektrum eine Bande um 350 nm, die einem $\text{O}_2^{2-}(\pi^*_{\sigma}) \rightarrow \text{Cu(II)}$ CT-Übergang entspricht sowie eine weitere Bande bei ca. 600 nm, welche einem $\text{O}_2^{2-}(\pi^*_{\nu}) \rightarrow \text{Cu(II)}$ CT-Übergang zugeordnet wird.^[8, 9] Die Aufgaben von Typ 3 Zentren sind Sauerstoffaktivierung und -transport. Wichtige Vertreter sind Hämocyanin, Catechol-Oxidase und Tyrosinase.

In jüngerer Zeit wurde diese klassische Einteilung erweitert, so dass mittlerweile zwischen sieben verschiedenen Kupfer-Zentren differenziert wird.^[10, 11]

Im Folgenden werden die Typ-3-Proteine Hämocyanin, Catechol-Oxidase und insbesondere Tyrosinase genauer beschrieben.

I.2 Hämocyanin und Catechol-Oxidase

Hämocyanine transportieren Sauerstoff im Blut von Mollusken (Weichtiere wie Muscheln und Oktopusse) und Arthropoden (Gliederfüßer wie Spinnen und Krebse). Damit übernehmen sie die gleiche Funktion wie Hämoglobin im Blut von Säugetieren. Während Hämoglobin aber ein Eisenatom in einem Porphyrin-Ring trägt, werden im Hämocyanin zwei Kupferatome als prosthetische Gruppe durch jeweils drei Histidine gehalten.

Arthropoden-Hämocyanin liegt in Hexameren oder Vielfachen von Hexameren (2, 4, 6 oder 8 Hexamere) vor. Jede Untereinheit mit einem Molekulargewicht von ca. 72 Kilodalton (kDa) faltet in drei Domänen mit unterschiedlichen Faltungsmustern. Mollusken-Hämocyanin hingegen liegt in Decameren oder Vielfachen von Decameren vor, von denen jedes ein Molekulargewicht von ca. 350 – 400 kDa aufweist. Diese wiederum sind in Ketten von sieben oder acht „functional units“ gefaltet, von denen jede ein aktives Zentrum enthält (Abbildung I.2).^[12]

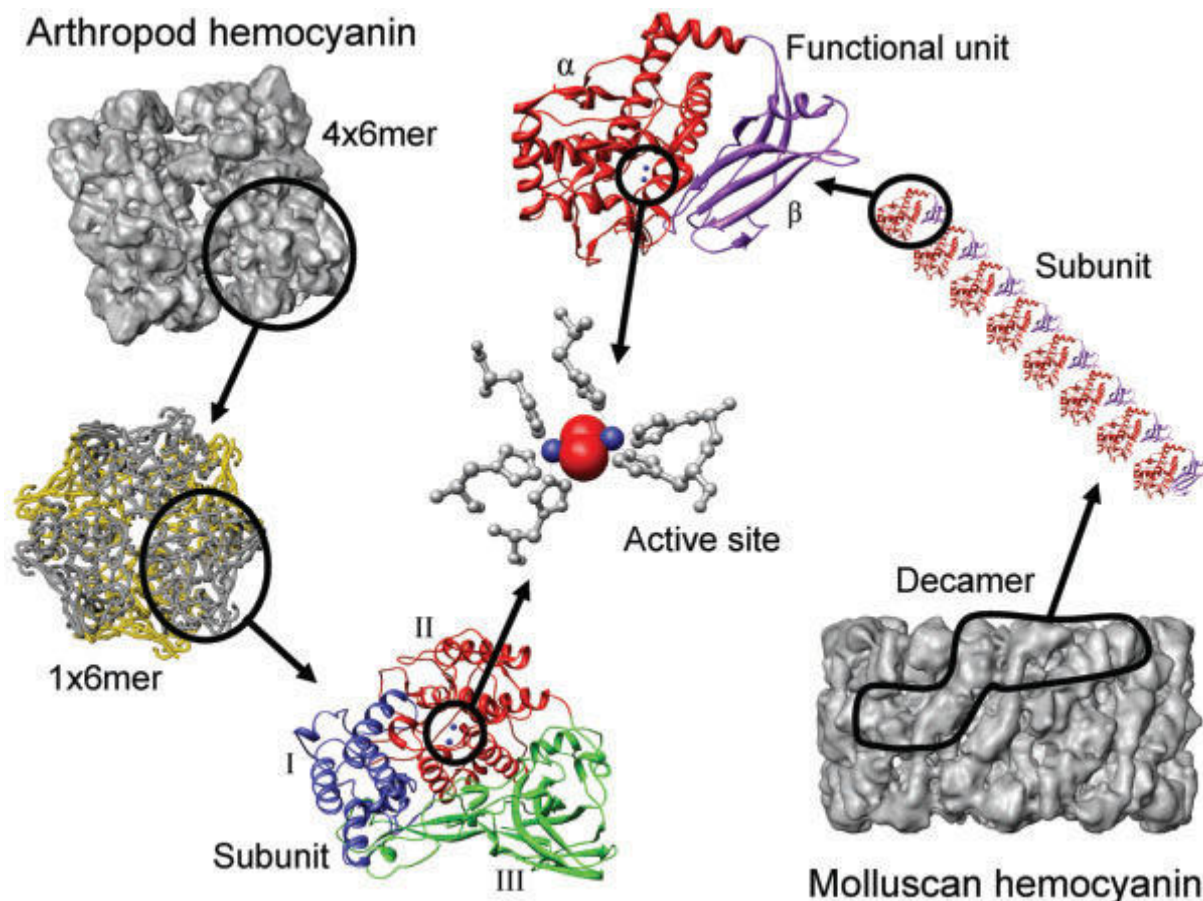


Abb. I.2: Aufbau von Hämocyanin^[12]

Hämocyanin kann in zwei unterschiedlichen Formen vorliegen: Die *deoxy*-Form enthält ein Cu(I)-Cu(I)-Zentrum mit einem Cu-Cu-Abstand von 4.6 Å. In der *oxy*-Form ist Sauerstoff in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückenden Weise gebunden, wodurch der Cu-Cu-Abstand auf 3.6 Å verkleinert wird.^[3]

Hämocyanin kann nach Modifikation sowohl Tyrosinase-, als auch Catechol-Oxidase-Aktivität aufweisen.^[13-15] Dabei ist in Bezug auf Tyrosinase interessant, wie Monophenole an das aktive Zentrum binden. Bei Mollusken-Hämocyanin kann mit Hilfe von SDS (sodium-dodecyl-sulfat) die Wechselwirkung unter den Domänen aufgehoben werden, so dass eine Lücke entsteht und ein phenolisches Substrat an ein Kupferatom koordinieren kann. Bei Arthropoden-Hämocyanin kann durch Proteolyse ein N-terminales Fragment abgespalten werden, was dazu führt, dass das stark konservierte Phe49, welches nah am aktiven Zentrum lokalisiert ist, aus seiner Position entfernt wird und eine potentielle Substratbindungstasche zurücklässt.^[16]

Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit zu Tyrosinase und der lange Zeit fehlenden Kristallstruktur derselben, wurden anhand dieser Erkenntnisse bzgl. des Hämocyanins Überlegungen zur Substratbindung an Tyrosinase angestellt, wie sie weiter unten genauer erläutert werden.

Catechol-Oxidase ist ebenfalls ein Kupfer Typ-3 Enzym, das die Oxidation von *o*-Diphenolen zu den entsprechenden *o*-Chinonen katalysiert. Sie besitzt damit im Gegensatz zur Tyrosinase nur Catecholase-Aktivität, während letztere auch Monophenolase-Aktivität aufweist. Catechol-Oxidase kommt sowohl in höheren Pflanzen, als auch in Krustentieren vor und hat ein Molekulargewicht von 38-45 kDa bzw. 55-60 kDa, abhängig von ihrer Herkunft. In Pflanzen kommt die Catechol-Oxidase sowohl membrangebunden, als auch frei im Cytosol vor.^[10] Sie hat dabei verschiedene Aufgaben: Während sie an die Thylakoid-Membran gebunden wahrscheinlich in die Photosynthese involviert ist,^[17, 18] ist sie im Cytosol gelöst am Schutz der Zelle beteiligt: Kommt es zu einer Verletzung der Zelle, wird die Membran aufgelöst und Enzym und Substrat kommen in Kontakt. Aus den gebildeten Chinonen entsteht Melanin, welches vermutlich den Befall der Zelle durch Pathogene verhindert.^[19]

1998 konnten Krebs et al. die Kristallstruktur einer Catechol-Oxidase aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas* in drei katalytischen Stadien lösen: Die *met*-Form mit einem Cu(II)-Cu(II)-Zentrum, die *deoxy*-Form mit einem Cu(I)-Cu(I)-Zentrum und eine durch Phenylthioharnstoff inhibierte Form. Die Sekundärstruktur ist durch α -Helices geprägt. Der Core besteht aus vier α -Helices, aus denen sechs Histidine zwei Kupferatome koordinieren. Umgeben wird dieser Kern von zwei α -Helices und mehreren β -Faltblättern (Abbildung I.3).

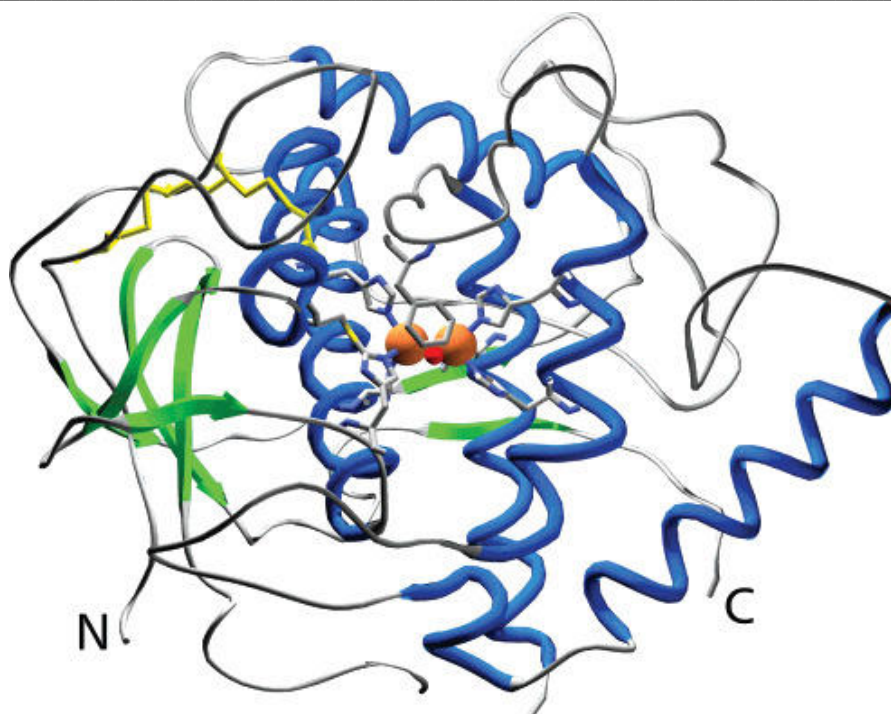


Abb. I.3: Sekundärstruktur von Catechol-Oxidase aus *Ipomoea batatas*^[9]

Das aktive Zentrum von Catechol-Oxidase befindet sich in einer hydrophoben Tasche, die von einem Phenylalanin-Rest (Phe261) blockiert ist. Dieser ist in der Lage, sich zu drehen und so einem Substrat die Möglichkeit zu geben, an das aktive Zentrum zu binden.^[9] Der Reaktionsmechanismus für die Oxidation von zwei Molekülen Catechol zum Chinon, gekoppelt mit der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, ist dem des Diphenolase-Zyklus der Tyrosinase sehr ähnlich (s.u.). Bei der Catechol-Oxidase bindet das Catechol allerdings vermutlich einzähnig. Außerdem ist die oxy-Form der Catechol-Oxidase deutlich weniger stabil, als oxy-Tyrosinase. UV/Vis- und Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchungen haben allerdings ergeben, dass in beiden Enzymen der Sauerstoff in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückenden Weise als Peroxid gebunden wird.^[20]

I.3 Tyrosinase

I.3.1 Allgemeines

Tyrosinase (Monophenol, Dihydroxyphenylalanin(DOPA):Sauerstoff Oxidoreduktase) gehört zu einer Protein-Familie, deren katalytisches Zentrum zwei Kupferatome enthält, die antiferromagnetisch gekoppelt sind. Es handelt sich also um ein Typ-3-Kupferprotein. Das Enzym katalysiert die *ortho*-Hydroxylierung von Monophenolen und die anschließende Oxidation der diphenolischen Produkte zu *ortho*-Chinonen. Während dieser Reaktionsfolge wird molekularer Sauerstoff zu Wasser reduziert. Das gebildete Chinon ist eine reaktive Zwischenstufe in der Synthese von Melanin.

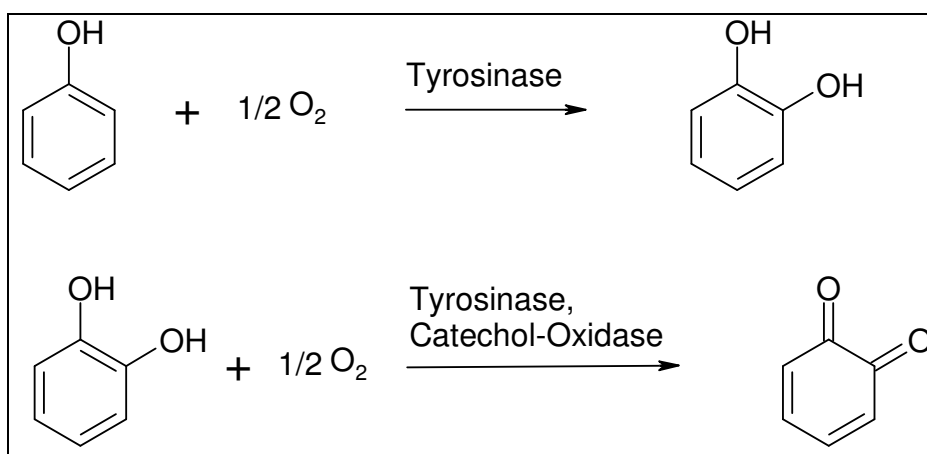


Abb. I.4: Reaktionen von Tyrosinase und Catechol-Oxidase

Je nach Herkunft der Tyrosinase liegt ihr Molekulargewicht zwischen 29 und 200 kDa und weist eine unterschiedliche Anzahl verschieden großer Untereinheiten auf. Säugetier-Tyrosinase ist ein membrangebundenes Enzym, das in den Melanozyten, den Pigmentzellen der Haut, vorkommt.^[21] Diese finden sich in der Epidermis, also der obersten Hautschicht, da die Melanin-Produktion durch UV-Strahlung angeregt wird. Tyrosinase aus Pflanzen und Mikroorganismen hingegen ist in der Regel ein lösliches Protein und kommt im Cytosol vor.^[22]

Tyrosinasen aus Gemüse, Früchten und Pilzen spielen eine wichtige Rolle in Bräunungsprozessen, die bei längerer Lagerung oder durch Verletzung der

Zellwände entstehen. Dabei kommt Tyrosinase die Aufgabe zu, die Zellen durch Bildung von Melanin und anderer Polyphenole zu schützen.^[23] In Säugetieren ist das Enzym verantwortlich für die Pigmentierung der Haut, Haare und Augen, sowie für entsprechende Defekte (Hautflecken, Albinismus)^[24] und spielt eine wichtige Rolle in der Immunantwort. Zudem wurde das Enzym kürzlich mit der Parkinson-Krankheit und anderen neurodegenerativen Krankheiten in Verbindung gebracht.^[25, 26] Tyrosinase spielt also eine wichtige Rolle in Bereichen wie Medizin, Landwirtschaft und der kosmetischen Industrie, wo die Entwicklung von Tyrosinase-Inhibitoren ein interessantes Gebiet darstellt.

2006 gelang es Matoba et al. die Kristallstruktur der Tyrosinase mit einer Auflösung von 1.4 Å zu bestimmen (Abbildung I.5).^[27]

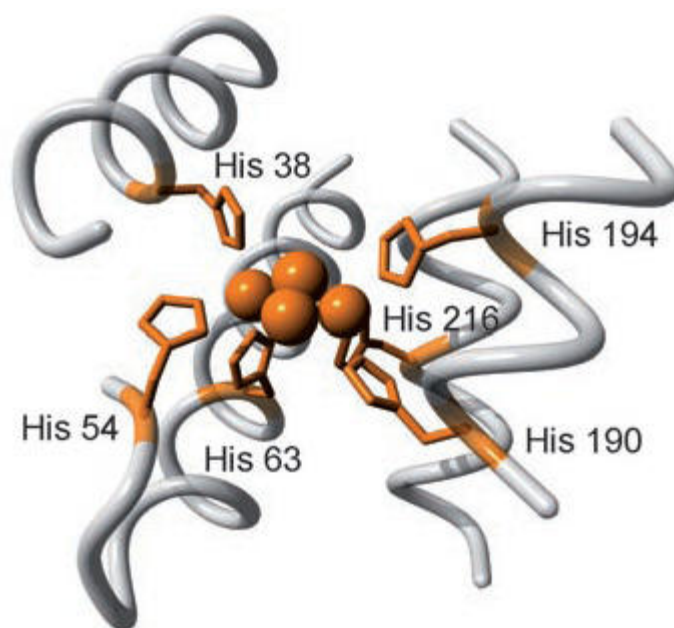


Abb. I.5: Aktives Zentrum von Tyrosinase aus *Streptomyces Castaneoglobisporus*^[28]

Es zeigte sich, dass die Struktur wie erwartet der von Hämocyanin und Catechol-Oxidase sehr ähnlich ist. Die Kupferatome werden von jeweils drei Histidinen koordiniert. Es konnten zwei verschiedene *met*-Formen (Cu-Cu-Abstand: 3.3 und 3.9 Å), die *oxy*-Form (Cu-Cu-Abstand: 3.4 Å) und die *deoxy*-Form (Cu-Cu-Abstand: 4.1 Å) kristallisiert werden. Von großer Bedeutung ist die hohe Flexibilität von His54. Dies führt dazu, dass eines der Kupfer-Zentren deutlich schwächer gebunden wird

als das andere, was in einer Asymmetrie des aktiven Zentrums resultiert. Diese Asymmetrie ist möglicherweise essentiell für den Ablauf der Katalyse-Reaktion und wird auch bei in dieser Arbeit untersuchten Modell-Komplexen berücksichtigt (s.u.).

I.3.2 Tyrosinase und Albinismus

Die Farbe von Haaren, Haut und Augen bei Säugetieren wird hauptsächlich durch verschiedene Melanin-Pigmente bestimmt, die in den Melanocyten gebildet werden. Diese haben unterschiedliche Strukturen und Zusammensetzungen: Abhängig von der Verfügbarkeit von Sulfhydryl-Verbindungen (Cystein und Glutathion) wird entweder rot-gelbes Pheomelanin, stickstoffreicheres, schwarz-braunes Eumelanin oder Zwischenformen dieser beiden Spezies gebildet. Bei allen Melanin-Formen ist DOPACHinon ein Schlüsselintermediat.^[29]

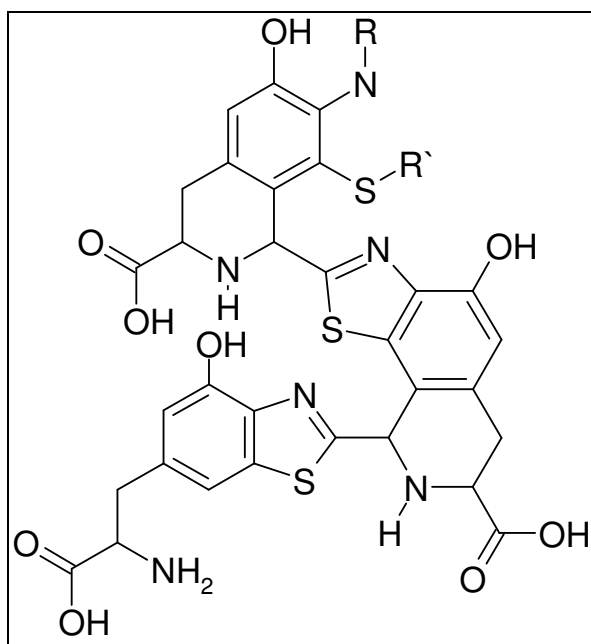


Abb. I.6: Ausschnitt aus der Struktur von Pheomelanin isoliert aus Hühner-Federn

Trifft UV-Strahlung auf die Haut, wird die Melanin-Produktion in den Melanocyten durch Aktivierung der Tyrosinase-Funktion angeregt. Melanin absorbiert UV-Strahlung und wird dabei in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Dieser wird durch Internal Conversion, also einen strahlungslosen Übergang, wieder

deaktiviert. Die Energie des angeregten Zustands wird so in einen höheren Vibrationszustand des Moleküls abgegeben und in Form von Wärme frei. Bei großen Molekülen wie Melanin erfolgt die Deaktivierung sehr schnell, so dass der angeregte Zustand nur eine sehr kurze Lebensdauer hat und keine Radikale entstehen können.^[30]

Bei Menschen oder Tieren mit Albinismus (lat. albus: weiß) ist die Biosynthese des Melanins gestört. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Die beiden häufigsten sind 1) Mutation im Tyrosinase-Gen auf Chromosom 11 (Okulokutaner Albinismus Typ-1) oder 2) Mutation im P-Gen auf Chromosom 15 Okulokutaner Albinismus Typ-2). Ist das Tyrosinase-Gen fehlerhaft, wird in der Proteinsynthese eine von der normalen Aminosäure-Sequenz abweichende Form der Tyrosinase gebildet. Dabei kann es vorkommen, dass ein Histidin, das an eines der Kupferatome koordiniert, durch ein Tyrosin ersetzt wird. Dies führt zu einer veränderten Geometrie im aktiven Zentrum der Tyrosinase, wodurch diese nicht mehr in der Lage ist, Substrate zu binden. Für die Melaninproduktion benötigt die Tyrosinase außerdem einen relativ niedrigen pH-Wert. Dieser wird in den Melanosomen durch einen membranständigen Ionentransporter aufrechterhalten, für den das P-Gen kodiert. Mutationen im P-Gen können daher zur Inaktivierung dieses Ionentransporters führen, so dass der pH-Wert steigt und die Tyrosinase inaktiv wird.^[31]

Albinismus-Patienten haben eine helle Augen- und Haarfarbe, bekommen leicht einen Sonnenbrand und haben ein erhöhtes Hautkrebsrisiko. Albinismus folgt einem rezessiven Erbgang und kommt weltweit mit einer Häufigkeit von 1:20.000 vor.

I.3.3 Biosynthese des Melanins

Die Synthese von Melanin gliedert sich in zwei Phasen: die proximale und die distale Phase.^[32] Im ersten Schritt (Abbildung I.7) wird DOPACHrom nach folgendem Reaktionsweg synthetisiert: Zuerst werden Tyrosin oder DOPA wie oben beschrieben katalytisch durch Tyrosinase oxidiert. Es entsteht das entsprechende

Chinon, *o*-DOPachinon. Dieses kann im Folgenden zwei Reaktionen eingehen: 1) Eine intramolekulare 1,4-Addition oder 2) eine Wasseraddition. Im ersten Fall zyklisiert die Amin-Gruppe zu einem 5-Ring. Es entsteht LeukoDOPAchrom, das mit einem weiteren Molekül *o*-DOPachinon- H^+ zu DOPAchrom reagiert. Im zweiten Fall, der Wasseraddition, bildet sich zunächst TOPA, das dreifach hydroxylierte DOPA-Analogon. Dieses wird durch DOPachinon- H^+ zum *p*-TOPachinon reduziert und durch mehrere langsamere Reaktionen zum DOPAchrom umgesetzt.

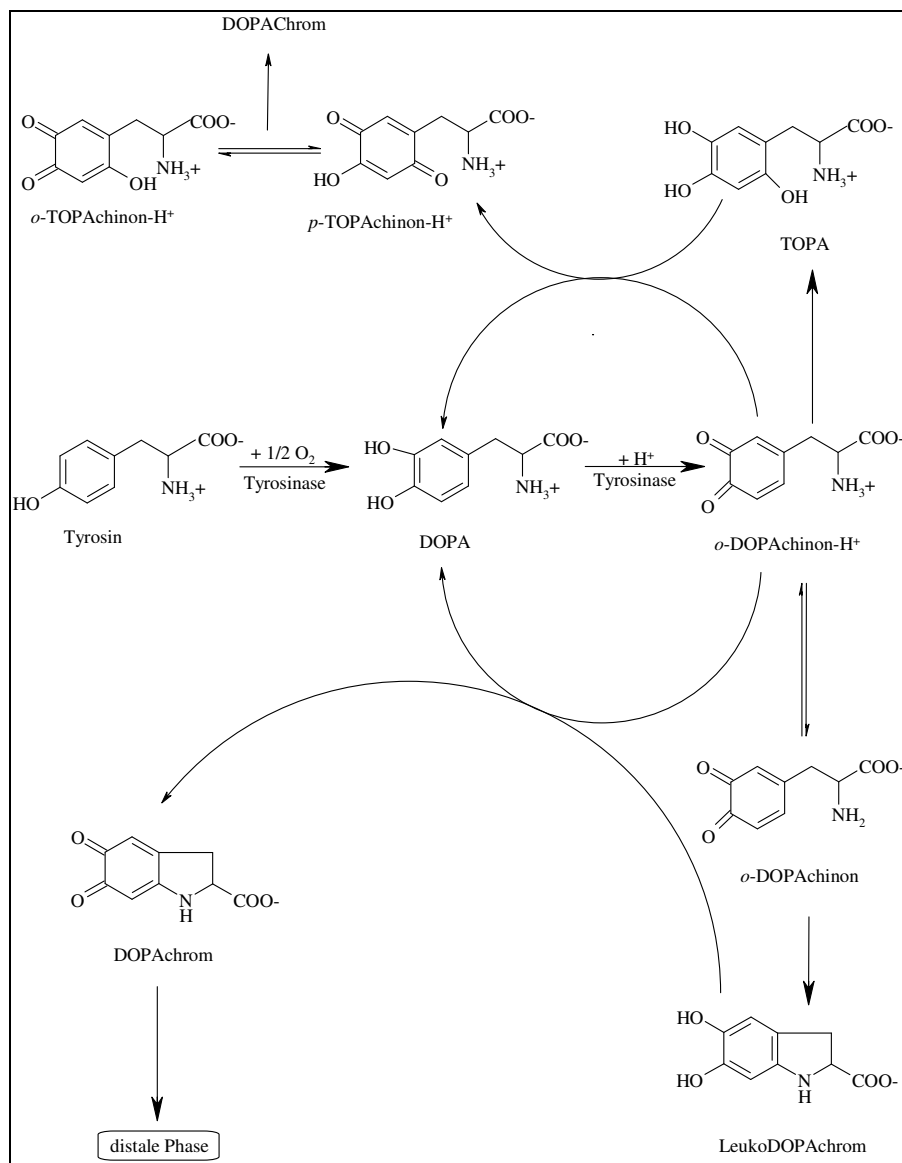


Abb. I.7: Die proximale Phase der Melanin-Biosynthese

In der distalen Phase (Abbildung I.8) wird aus DOPachrom Melanin aufgebaut. Dazu wird es im ersten Schritt decarboxyliert, so dass 5,6-Dihydroxyindol (DHI) entsteht. Dieses kann zu 5,6-Indolchinon umgesetzt werden. Alternativ kann das DOPachrom auch zu 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure (DHICA) umgewandelt werden, das dann über das entsprechende Chinon Melanin bildet.

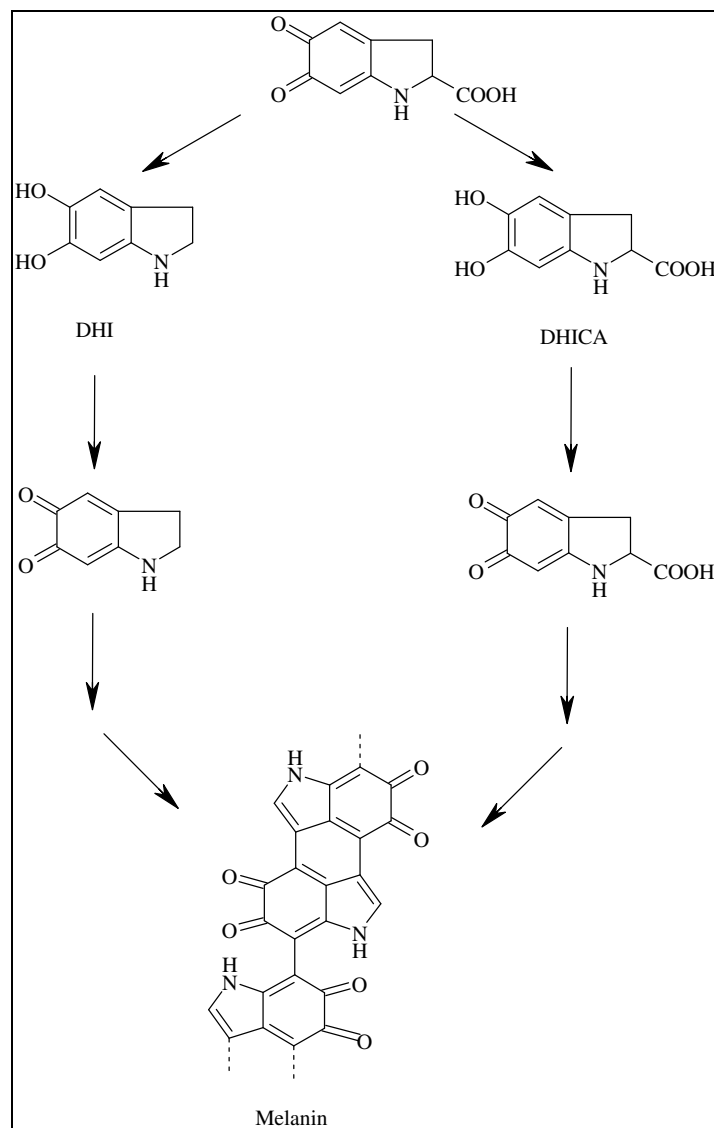


Abb. I.8: Die distale Phase der Melanin-Biosynthese

Die beschriebene Biosynthese bezieht sich auf die dunklere Form von Melanin, das Eumelanin. In der Biosynthese des helleren Pheomelanins reagiert in der proximalen Phase das DOPachinon mit Cystein zu 2- oder 5-S-CysteinylDOPA, das über ein Benzothiazin-Intermediat in der distalen Phase Pheomelanin bildet.

I.3.4 Katalytischer Zyklus der Tyrosinase

Während des katalytischen Zyklus existiert Tyrosinase in drei verschiedenen Redox-Formen: die *deoxy*-, *oxy*- und *met*-Form. Bei der deoxy-Tyrosinase liegen im aktiven Zentrum zwei Kupfer(I)-Zentren vor, die reversibel Sauerstoff binden können. Die met-Form enthält zwei tetragonal koordinierte Kupfer(II)-Atome, die außerdem durch einen oder zwei Brücken-Liganden miteinander verbunden sind. Gewöhnlich ist dies ein Hydroxid-Ion, wodurch es zum Superaustausch zwischen den Kupfer-Zentren kommt. Hieraus resultiert der Diamagnetismus dieser Form, die im ESR kein Signal zeigt. Die oxy-Tyrosinase kann durch Reaktion der met-Form mit Reduktionsmitteln oder molekularem Sauerstoff erhalten werden. Dieser wird dabei in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückenden Weise gebunden, wodurch die O-O-Bindung geschwächt und der Sauerstoff aktiviert wird. Auch die *oxy*-Form zeigt kein ESR-Signal, was in der antiferromagnetischen Kopplung der Kupferatome begründet liegt.

Die enzymatische Aktivität der Tyrosinase gliedert sich in zwei Reaktionen. Dabei ist die erste Reaktion (Oxygenierung des Substrats zu DOPA) mit einer Ratenkonstante von $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$ deutlich langsamer als die nachfolgende zwei-Elektronen-Oxidation des DOPA zum DOPA-chinon ($k = 10^7 \text{ s}^{-1}$). Der erste Schritt ist also geschwindigkeitbestimmend. Das DOPACHINON schließlich durchläuft eine Reihe von nicht-enzymatischen Polymerisierungsreaktionen und bildet das Pigment Melanin. Bei der Hydroxylierung des phenolischen Substrates stammt der eingebaute Sauerstoff aus molekularem O_2 .^[33] Die beiden für die Reduktion des zweiten Sauerstoffatoms zu Wasser benötigten Elektronen werden vom Substrat geliefert.

Der Reaktionszyklus der Tyrosinase gliedert sich in zwei unterschiedliche, aber miteinander verbundene Teilzyklen: 1) den Monophenolase- oder Cresolase-Zyklus und 2) den Diphenolase- oder Catecholase-Zyklus (Abbildung I.9). In ersterem wird ein Phenol durch hydrophobe Wechselwirkungen mit einem Histidin-Rest vororientiert, so dass es in axialer Position an eines der beiden Cu-Atome von

Tyrosinase in der *oxy*-Form koordinieren kann. Zur Hydroxylierung des aromatischen Ringes rotiert die O-O-Achse des Peroxids in Richtung des Phenylrings, so dass ein elektrophiler Angriff auf das Aren ermöglicht wird. Dabei wird die O-O-Bindung gespalten und ein *o*-Diphenol erzeugt, das anschließend zum Chinon oxidiert wird, wodurch wieder die *deoxy*-Form der Tyrosinase erhalten wird. Die komplizierte Geometrie für die Hydroxylierung, die durch mehrere Umoorientierungen erreicht wird, ist dafür verantwortlich, dass die Hydroxylierungsreaktion deutlich langsamer abläuft als die Oxidation (s.o.).

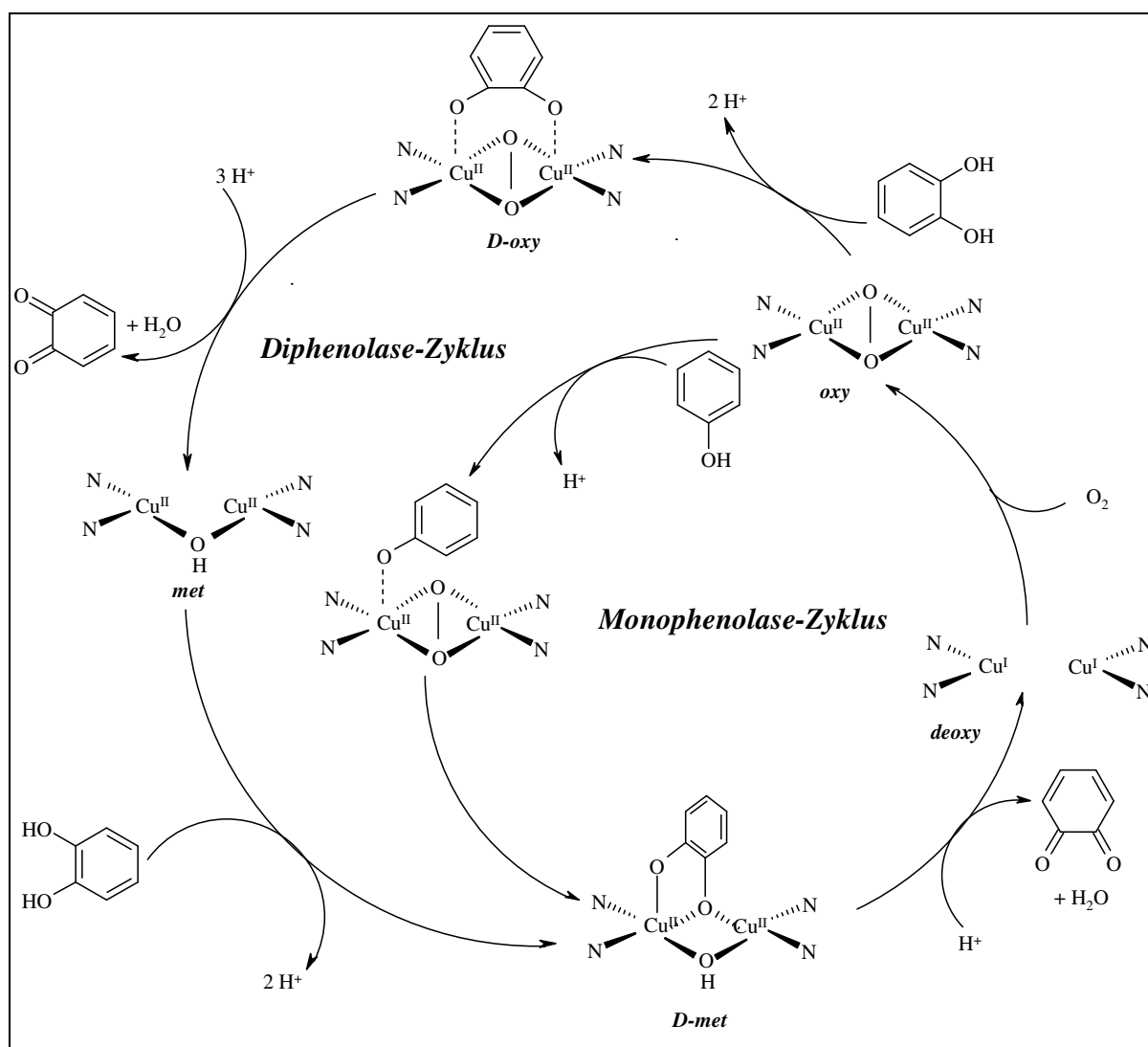


Abb. I.9: Katalytischer Zyklus der Tyrosinase

Eine derartige Ausrichtung des Substrat-Komplexes ist im Diphenolase-Zyklus nicht nötig.^[34] Hier kann sowohl durch die oxy- als auch durch die met-Form der Tyrosinase ein Catechol in ein Chinon umgewandelt werden. Es findet also keine Hydroxylierung, sondern nur eine zwei-Elektronen-Oxidation statt. In beiden Zyklen ist von entscheidender Bedeutung, dass das entstehende μ -Hydroxo-Intermediat durch Generierung eines Chinons wieder freigesetzt wird und der Cu(I)-Cu(I)-Komplex regeneriert wird.

I.4 Modellkomplexe zur Untersuchung der Tyrosinase-Reaktion

Untersuchungen direkt am Enzym sind sehr kompliziert. Die Isolierung der Proteine ist aufwendig und man erhält nur sehr geringe Mengen. Zudem ist die Analytik des aktiven Zentrums, auf dem das Hauptinteresse liegt, nur eingeschränkt möglich, da die Aminosäure-Umgebung stets mitbetrachtet werden muss. Aus diesem Grund bedient man sich häufig kleinerer Modell-Komplexe, die das aktive Zentrum des Enzyms und damit seine Reaktivität nachzubilden versuchen, dabei jedoch auf das große Aminosäure-Gerüst verzichten.

Im Hinblick auf Tyrosinase haben den ersten Schritt in diese Richtung Karlin und seine Mitarbeiter 1984 gemacht.^[35] Sie entwickelten einen zweikernigen Kupfer-Komplex, der unter Sauerstoffeinfluss den Liganden an einer definierten Stelle hydroxyliert. Diese Reaktion wurde in den Folgejahren intensiv spektroskopisch untersucht, so dass man auch einen Mechanismus formulieren konnte.

Dieser Mechanismus läuft prinzipiell in drei Schritten ab: Zuerst wird Sauerstoff durch die beiden Kupfer-Ionen in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückenden Weise als Peroxid gebunden. Anschließend greift das Peroxid den aromatischen Ring elektrophil an, so dass ein σ -Komplex entsteht. Dieser reagiert durch Protonentransfer schließlich zum μ -Phenoxo- μ -Hydroxo-Komplex.

Nach Karlins XYL-System wurden etliche Liganden unterschiedlichster Geometrie entwickelt, deren Kupfer(I)-Komplexe ebenfalls im Stande sind, Sauerstoff zu binden und eine Hydroxylierungsreaktion auszuführen. Dabei wurde auch diskutiert, ob der Peroxo-Komplex das Aren direkt angreift oder sich vorher zu einem bis(μ -oxo)-Kupfer(III)-Komplex umlagert.^[36] Beide Formen stehen miteinander im Gleichgewicht. Mit Hilfe der Grenzorbitaltheorie wurde von Pidcock et al jedoch überzeugend begründet, dass der Peroxo-Komplex in Xylyl-verbrückten Systemen die reaktive Spezies ist.^[1]

Das eigentliche Ziel der Forschung an Modell-Komplexen ist jedoch die Entwicklung eines katalytisch aktiven Systems. Zwar kann die Reaktivität eines zweikernigen Kupfer-Komplexes in Bezug auf Hydroxylierung sehr gut an Systemen untersucht werden, die sich selbst hydroxylieren, die Nachahmung der Tyrosinase-Reaktion setzt allerdings die Reaktion mit einem externen Substrat voraus.

Casella et al berichteten 1991 von ihrem L66-System, das sowohl in der Lage ist, bei tiefer Temperatur ein stabiles Peroxo-Addukt zu bilden, als auch ein externes (elektronenreiches) Substrat zu hydroxylieren, wie es Tyrosinase tut. Der L66-Ligand enthält einen Xylyl-Spacer, der in 1- und 3-Position Arme mit jeweils zwei Benzimidazol-Gruppen trägt.^[37]

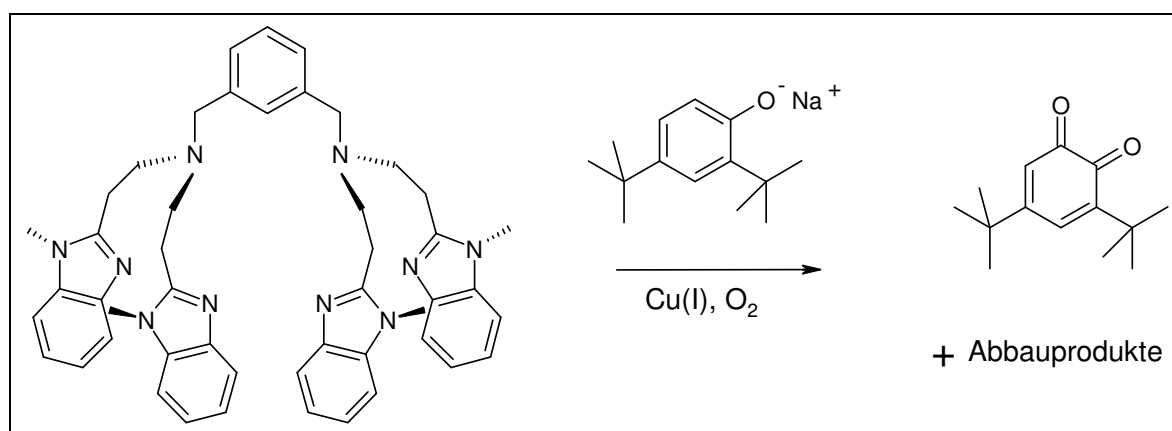


Abb. I.10: Reaktion des Modell-Systems von Casella et al.

Von einem System mit sehr interessanter Geometrie berichteten Réglier et al 1990. Ihr zweikerniger Kupfer-Komplex besitzt sowohl Phenolase- als auch Catecholase-Aktivität und weist eine Turnover-Number von $k = 16 \text{ h}^{-1}$ auf.^[38]

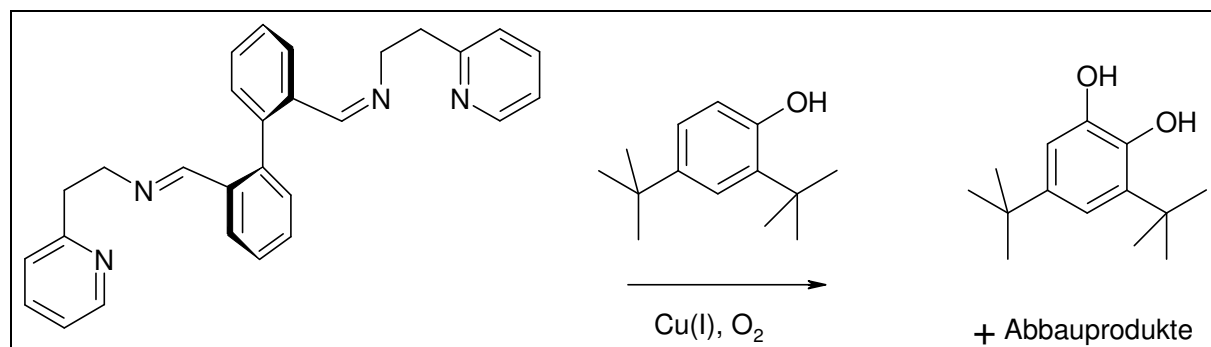


Abb. I.11: Reaktion des Modell-Systems von Réglier et al.

1992 entwickelten Karlin und seine Mitarbeiter einen Liganden, dessen einkerniger Kupfer(I)-Komplex bei -80°C mit Sauerstoff erst ein dinukleares Peroxo-Addukt bildet und dann den Liganden in Benzyl-Stellung angreift und ein Aldehyd bildet.^[39] Vom gleichen System in der deuterierten Form berichteten Itoh et al. 2001, dass es bei -94°C mit Sauerstoff Lithium-Phenolate zu den entsprechenden Catecholen hydroxyliert.^[40]

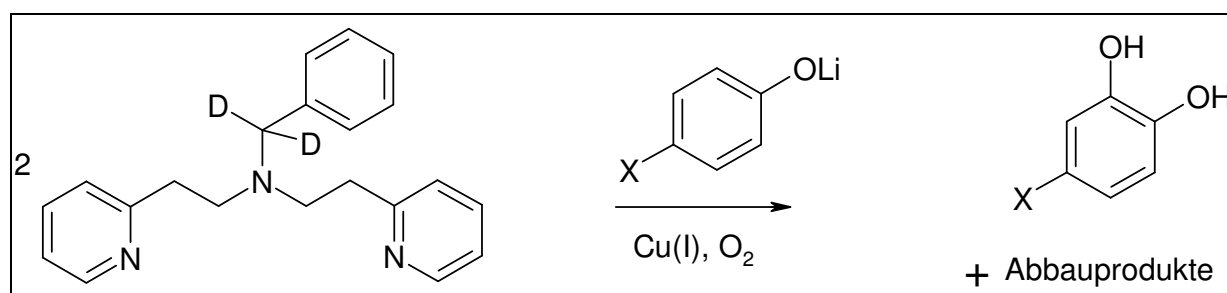


Abb. I.12: Reaktion des Modell-Systems von Karlin/Itoh et al.

Von einem weiteren mononuklearen Komplex, der nach Bildung eines Peroxo-verbrückten Dimers in der Lage ist, Tyrosinase-Aktivität auszuführen, berichteten Solomon und Stack mit Mitarbeitern 2005. Ihr Di-*tert*-butyl-Ethylendiamin formt bei -80°C ein dimeres Peroxo-Addukt und reagiert anschließend mit dem Natriumsalz von 2,4-di-*tert*-butyl-Phenol ohne identifizierbares Zwischenprodukt zu einer 1:1 Mischung des entsprechenden Catechols und des Chinons.^[41]

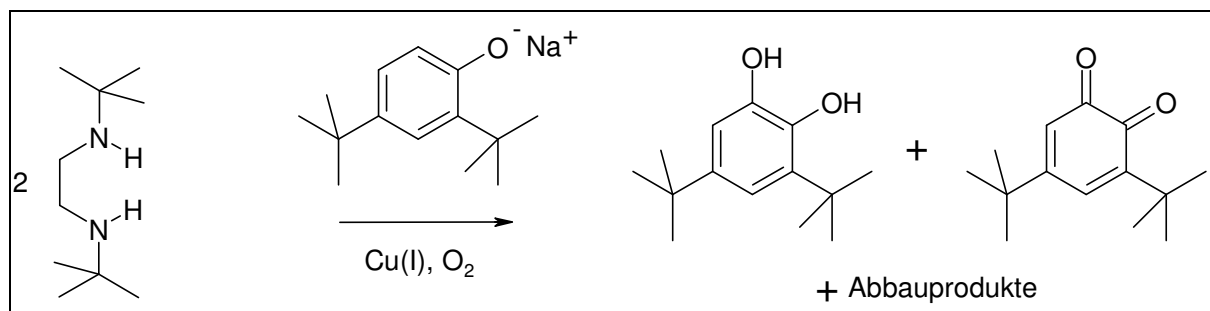


Abb. I.13: Reaktion des Modell-Systems von Solomon/Stack et al.

All diesen Systemen ist allerdings gemein, dass sie nach einem bis wenigen Zyklen zu einem inaktiven Produkt abreagieren. Dies ist meist ein μ -Hydroxo-Komplex, der für erneute Sauerstoffbindung nicht zur Verfügung steht.

Der von Réglier entwickelte Komplex ist von der Struktur her weit vom biologischen Vorbild Tyrosinase entfernt und keines der bisher entwickelten Systeme verwirklicht die durch die Kristallstruktur gewonnenen Erkenntnisse. So ist das aktive Zentrum der Tyrosinase nicht symmetrisch aufgebaut und eines der Kupferatome ist in seiner räumlichen Lage sehr flexibel.

Ein weiterer Nachteil der dimeren Systeme ist die höhere Reaktivität gegenüber monomeren zweikernigen Komplexen. So können z.B. kinetische Untersuchungen deutlich besser an etwas weniger reaktiven Systemen durchgeführt werden.

Es kann daher gesagt werden, dass die Forschung an Modell-Systemen für die Tyrosinase in den vergangenen 30 Jahren große Fortschritte gemacht hat, aber noch lange nicht das Ziel der Entwicklung eines Katalysators mit Tyrosinase-Aktivität erreicht hat.

I.5 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit hat zwei Hauptziele: 1) Es soll die durch die Lösung der Kristallstruktur von Tyrosinase neu gewonnenen Erkenntnisse in die Entwicklung von Modell-Systemen aufgenommen werden. 2) Die Reaktivität eines bekannten Tyrosinase-Modells soll genauer untersucht werden.

1) Da das aktive Zentrum der Tyrosinase nicht vollkommen symmetrisch aufgebaut ist, sollen mehrere N-Donor-Liganden mit asymmetrischer Geometrie synthetisiert und das Reaktionsverhalten ihrer Kupfer(I)-Komplexe gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht werden. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf elektronische und Schwingungsspektroskopie gelegt. Außerdem wurde das Reaktionsverhalten zweier Komplexe bei tiefer Temperatur (-80°C) untersucht und UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die entstandenen Produkte wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Des Weiteren wurde das Verhalten eines asymmetrischen Komplexes gegenüber einem externen Substrat untersucht.

2) Ein seit längerem bekannter, aber kaum untersuchter Ligand wurde synthetisiert und seine Kupfer-Komplexe präzise spektroskopisch charakterisiert. Insbesondere wurde die Kinetik der Hydroxylierungsreaktion des entsprechenden Kupfer(I)-Komplexes untersucht. Durch umfangreiche DFT-Rechnungen unterstützt, konnte mit Hilfe von Isotopensubstitution und Kinetik-Messungen unter verschiedenen Bedingungen schließlich ein detaillierter Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden. Die Kenntnis dieses Mechanismus bietet auch neue Einsichten in die Monophenolase-Aktivität der Tyrosinase.

II Experimentelles und Synthesen

II.1 Geräte und Methoden

II.1.1 Chemikalien und Probenvorbereitung

Die Synthesen wurden, soweit die Abwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasser erforderlich war, unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6) mit Hilfe der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden ausschließlich im Reinheitsgrad pro analysis verwendet und gegebenenfalls vorher unter Argonatmosphäre destilliert:

- * Acetonitril über CaH_2
- * Aceton über CaSO_4
- * Diethylether über LiAlH_4
- * Methanol über Mg

Alle übrigen Chemikalien wurden in der handelsüblichen Qualität verwendet.

II.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren in Lösung wurde ein UV/Vis Spektralphotometer Specord 100 der Firma Analytik Jena verwendet. Der Wellenlängenbereich betrug 190-1020 nm. Die Abweichung betrug ± 1 nm im Bereich von 270-650 nm, ansonsten ± 2 nm. Die Wellenlängenreproduzierbarkeit war auf $\pm 0,05$ nm genau. Des Weiteren wurde eine Minitauchsonde vom Hersteller HELIMA GmbH und Co. mit einer Schichtdicke von 0.1 cm eingesetzt.

II.1.2 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Messbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} in KBr-Presslingen aufgenommen.

II.1.3 Raman-Spektroskopie

FT-Raman Spektroskopie

FT-Raman-Spektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker, Rheinstetten aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Als Lichtquelle kam ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas, Lübeck zum Einsatz.

Resonanz-Raman-Spektroskopie

Resonanz-Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und Dioden-Array-Detektor der Firma DILOR, Lille, Frankreich aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein Ar^+/Kr^+ -Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt mit Anregungswellenlängen im Bereich von 454.5 – 647.1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2.5 und 0.8 cm^{-1} abhängig von der Anregungswellenlänge.

II.1.4 Kristallstrukturanalyse

Die Strukturdaten wurden mit MoK α -Strahlung durch ein Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE ermittelt. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden mit SHELXS-97 durchgeführt, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F². Alle Nichtwasserstoffatome, außer die fehlgeordneten, wurden anisotropisch verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Die N-H Wasserstoffatome, deren Position nicht mit einer Differenzmethode ermittelt wurde, wurden ebenfalls in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Fehlgeordnete Atome wurden mit Hilfe eines Split-Modells verfeinert.

II.1.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer der Firma Bruker bei einer ¹H-Frequenz von 400.13 MHz (¹³C: 110.62 MHz) aufgenommen. Es wurde ein 5 mm Invers-Triple Resonanz Probenkopf verwendet. Die Referenzierung erfolgte mit TMS ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 0$ ppm) als substitutivem Standard.

II.1.6 Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden mit einem CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma Euro Vector durchgeführt. Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom in Zinntöpfchen.

Der Chloridgehalt der Proben wurden durch argentometrische Titration mit 0.01 M AgNO₃ bestimmt. Zu Aufzeichnung wurde ein Potentiograph E536 der Firma Metrohm, Herisau verwendet. Als Messelektrode wurde eine Silber/Silberchlorid-

Elektrode eingesetzt, während als Referenzelektrode eine Quecksilbersulfat-Elektrode verwendet wurde.

II.1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Analytische HPLC

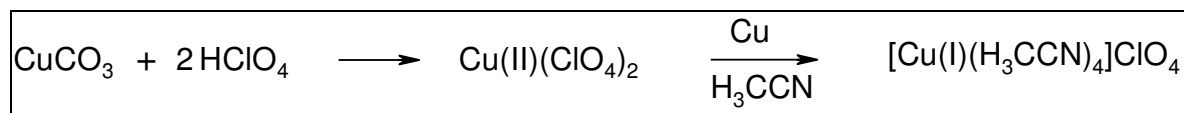
Zur Analyse einiger Substanz-Gemische wurde eine HPLC-Anlage der Firma Agilent (Serie 1100/1200) mit Vakuumlaufmittelentgaser, quaternärer Pumpe, manuellem Injektor und Dioden-Array-Detektor eingesetzt. Für analytische Messungen wurden nur entsprechend reine HPLC-Lösungsmittel verwendet. Es wurde eine C18-Trennsäule der Firma MZ-Analysentechnik (Kromasil 100, 10 μm , 250 x 4 mm) mit 20 x 4 mm Vorsäule verwendet.

Präparative HPLC

Zur Trennung einiger Substanz-Gemische wurde ebenfalls eine HPLC-Anlage der Firma Agilent eingesetzt. Diese war ausgestattet mit der Masterpumpe M305 und Elutionspumpe M306 jeweils mit Pumpenkopf 50 SC und UV-Detektor 117 mit präparativer Durchflusszelle (Zellvolumen 1.6 μL , Lichtweg: 0.05 mm). Als Laufmittel wurde Acetonitril mit einer Flussrate von 20 mL/min verwendet. Es wurde eine C18-Trennsäule der Firma MZ-Analysentechnik (Kromasil 100, 10 μm , 250 x 20 mm) mit 20 x 4 mm Vorsäule eingesetzt.

II.2 Synthesen

II.2.1 Synthese von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)Perchlorat



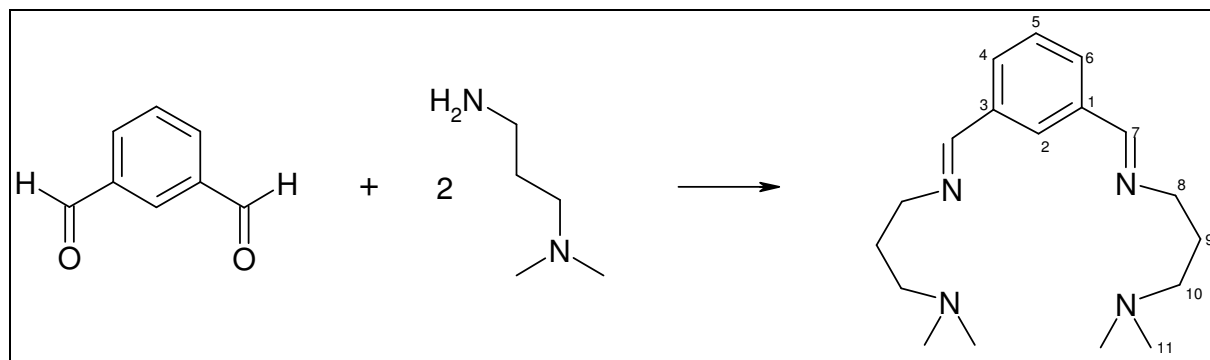
Zu 10 mL 85 proz. Perchlorsäure wurde CuCO_3 gegeben, bis die Lösung gesättigt war. Der überschüssige Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung i. Vak. aufkonzentriert. Nach Kühlen über Nacht fielen blaue Kristalle aus, die abfiltriert und in trockenem und entgastem Acetonitril gelöst wurden. Die blaue Lösung wurde zusammen mit 2 g Kupfer-Spähnen unter Rückfluss bis zur Entfärbung erhitzt. Nach dem Abkühlen der farblosen Lösung fielen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und getrocknet wurden.

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
errechnet	29.37	17.12	3.7	10.84
gefunden	29.20	17.40	3.66	10.81

Vorsicht: Perchlorsäure mit einem Massengehalt von über 50 % ist explosionsgefährlich!

II.2.2 Synthese von DAPA (1,3-bis-[(3-(N-dimethyl)propyl)iminomethyl]benzol)



400 mg (2.98 mmol) Isophthalaldehyd und 610 mg (5.96 mmol) 3-Dimethylaminopropylamin wurden in 40 mL Methanol gelöst und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene gelbe Öl über Kieselgel mit Methanol säulenchromatografisch getrennt ($R_f = 0.4$).

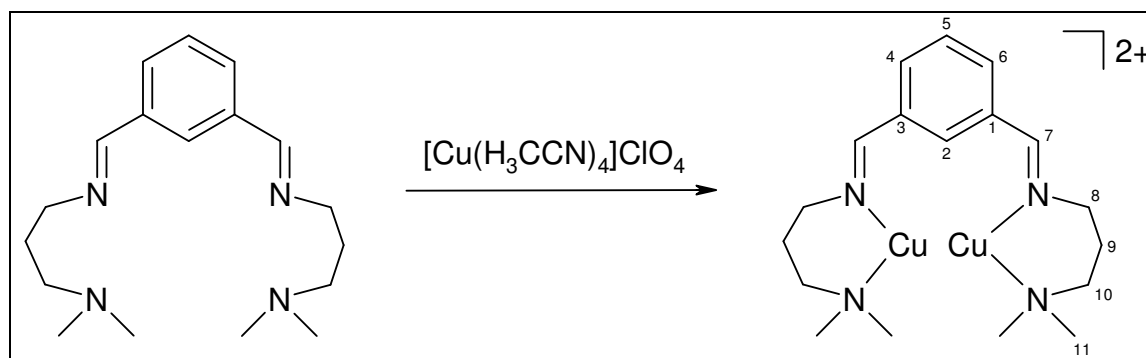
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	71.48	18.52	10.00
gefunden	70.93	18.53	10.35

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): $\delta = 8.3$ (s, 2H, H-7), 8.03 (s, 1H, H-2), 7.76 (dd, 2H, H-6, H-4), 7.44 (t, 1H, H-5), 3.61 (dt, 4H, H-8), 2.3 (t, 4H, H-10), 2.18 (s, 12H, H-11), 1.81 (q, 4H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): $\delta = 160.2, 137.0, 129.6, 128.7, 127.5, 59.4, 57.4, 42.2, 29.0$ ppm.

MS (EI/CI, 70 eV): m/z (%) = 303.4 (100) [M^+]; berechnet: 303.46.

II.2.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ 

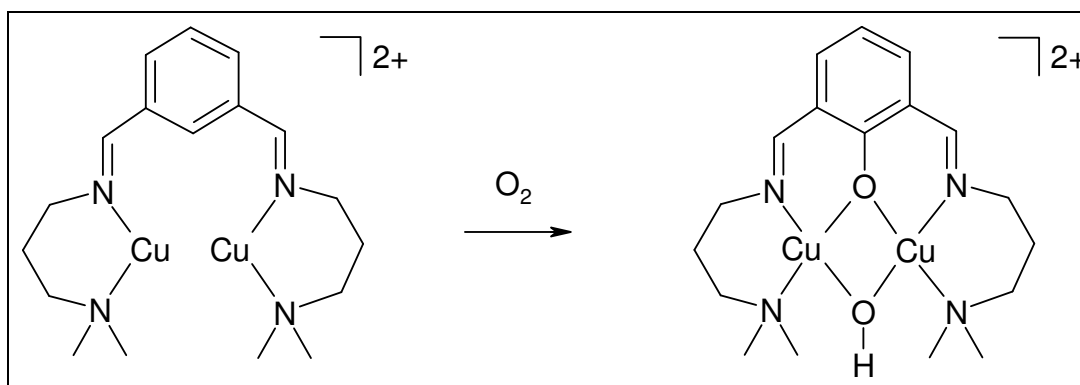
Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. 230 mg (0.76 mmol) DAPA wurden in 20 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. 296 mg (1.52 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)- Perchlorat wurden zugegeben. Die entstehende gelbe Lösung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 10 mL eingengt und ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt, zweimal mit trockenem, entgastem Methanol gewaschen und getrocknet.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet (+3 MeCN, laut Kristallstruktur)	38.35	13.04	5.23
gefunden	39.29	11.09	6.04

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.37 (s, 2H, H-7), 8.25 (s, 1H, H-2), 7.93 (d, 2H, H-4, H-6), 7.55 (t, 1H, H-5), 3.72 (t, 4H, H-8), 2.51 (t, 4H, H-10), 2.23 (s, 12H, H-11), 1.81 (q, 4H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 163.2, 137.0, 131.8, 130.0, 129.1, 62.7, 60.7, 47.2, 29.3 ppm.

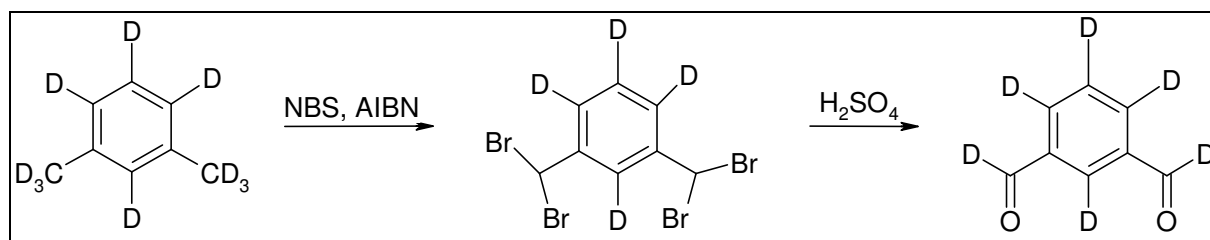
II.2.4 Synthese von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ 

60 mg (0.095 mmol) $\text{Cu(I)}_2\text{-DAPA}$ Perchlorat wurden in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 5 min lang Sauerstoff durch die Lösung geblubbert. Die Farbe änderte sich von gelb zu grün. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und nach Zugabe von 20 mL Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Der Feststoff wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, indem Diethylether in die Lösung eindiffundiert wurde. Man erhielt grüne Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (siehe Kapitel III).

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	30.60	7.52	4.33
gefunden	31.10	7.63	4.78

UV-VIS (CH_3CN) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 255 (35800), 357 (9100), 628 (250).

II.2.5 Synthese von Isophthalaldehyd-d₆

2.5 g (21.55 mmol) *m*-Xylol-d₁₀ wurden in 250 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst. 22.55 g (126.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 1 Tropfen Brom wurden hinzugefügt. Durch Zugabe einer kleinen Menge AIBN wurde die Reaktion gestartet und 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das Succinimid wurde abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das rötliche Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung in 30 mL 110°C heiße H₂SO₄ gegeben. Nach der Bildung des Broms wurde die Lösung mit 100 mL Eis hydrolysiert und mit Methyl-*tert*-Butyl-ether (MTBE) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert und die wässr. Phase erneut mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt säulenchromatografisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt (*r_f* = 0.35). Man erhielt ein orangefarbenes Öl.

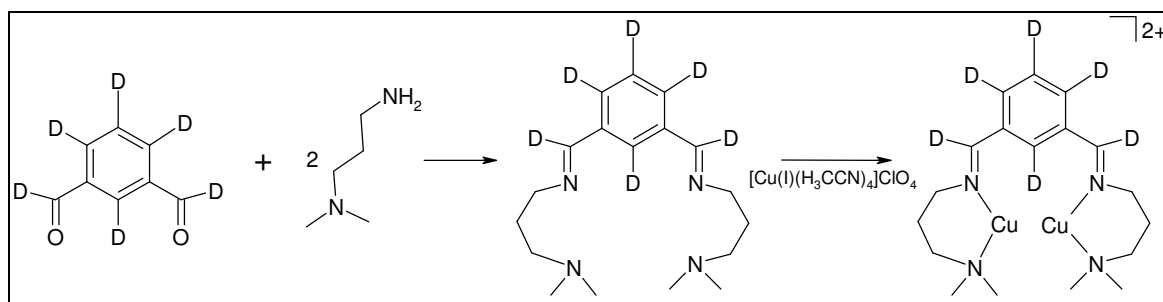
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	68.55	0	8.63
gefunden	65.78	0	5.23

¹H-NMR zeigt keine Signale.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 190.7 (deutero-t), 136.9 (s), 134.1 (deutero-t), 130.2 (deutero-t), 129.4 (deutero-t) ppm.

MS (EI/CI 70 eV): *m/z* (%) = 141.1 (100) [M⁺], berechnet: 141.2; 110 (61.8) [M- HCOD].

II.2.6 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA-d}_6)](\text{ClO}_4)_2$ 

0.40 g (2.82 mmol) Isophthalaldehyd- d_6 wurden in 40 mL trockenem Methanol gelöst. 0.75 mL (5.9 mmol) 3-Dimethylaminopropylamin wurden hinzugegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1.10 g (5.9 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Perchlorat zugegeben und die orangefarbene Lösung wurde 1h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde i. Vak. auf ca. 10 mL eingengt, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, zweimal mit entgastem Methanol gewaschen und getrocknet.

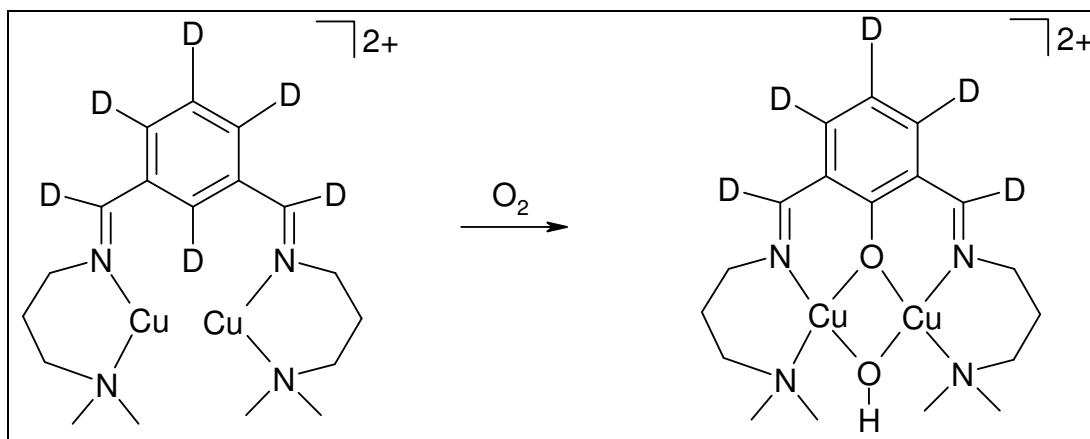
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	34.07	8.83	5.72
gefunden	43.04	9.73	6.28

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 3.74 (t, 4H, =N-CH₂), 2.53 (t, 4H, -CH₂-N), 2.24 (s, 12H, CH₃), 1.82 (q, 4H, -CH₂-) ppm.

$^2\text{H-NMR}$ (61.4 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): zwischen 7.4 and 8.4 ppm wurden 4 Peaks mit dem Integrationsverhältnis 2:2:1:1 gefunden

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 61.8, 59.8, 46.2, 28.2 ppm.

II.2.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DAPA-d}_6\text{-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ 

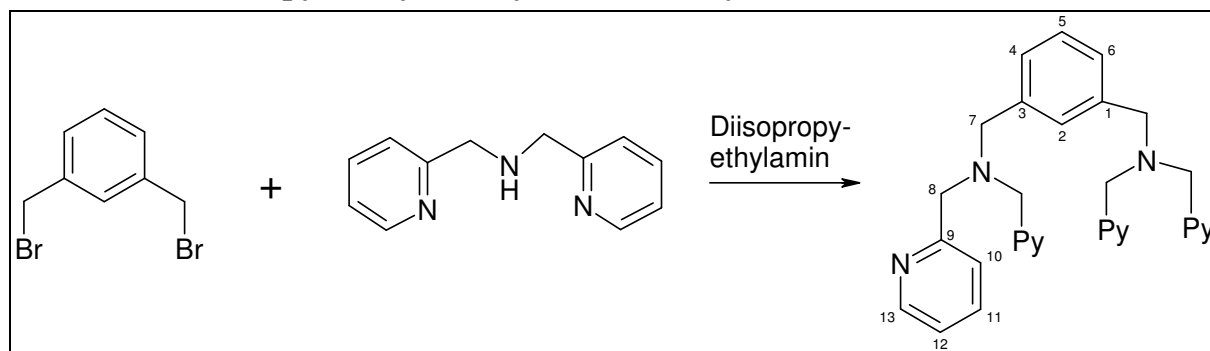
Es wurden 60 mg (0.095 mmol) $\text{Cu}(\text{I})_2\text{-DAPA-d}_6$ Perchlorat in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 5 min lang Sauerstoff durch die Lösung geblubbert. Die Farbe änderte sich von gelb zu grün. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und nach Zugabe von 20 mL Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und aus Dichlormethan umkristallisiert wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	32.44	8.41	5.44
gefunden	32.92	8.20	5.28

UV-VIS (CH_3CN) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 253 (35000), 358 (9000), 620 (200).

II.2.8 Synthese von DMPA

 $(\alpha,\alpha'$ -Bis[bis-*N,N*-(pyrid-2-yl-methyl)amino]-*m*-Xylol)^[42]

In einem 100 mL Kolben wurden 1 mL (5.38 mmol) Di-2-Picolylamin und 0.71 g (2.69 mmol) α,α' -Dibrom-*m*-xylol in 60 mL Ethylacetat gelöst. Es wurden 1.39 mL Diisopropylethylamin zugegeben und 5 d bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit 20 proz. Natronlauge gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Methanol säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.5$). Man erhielt ein gelbes Öl.

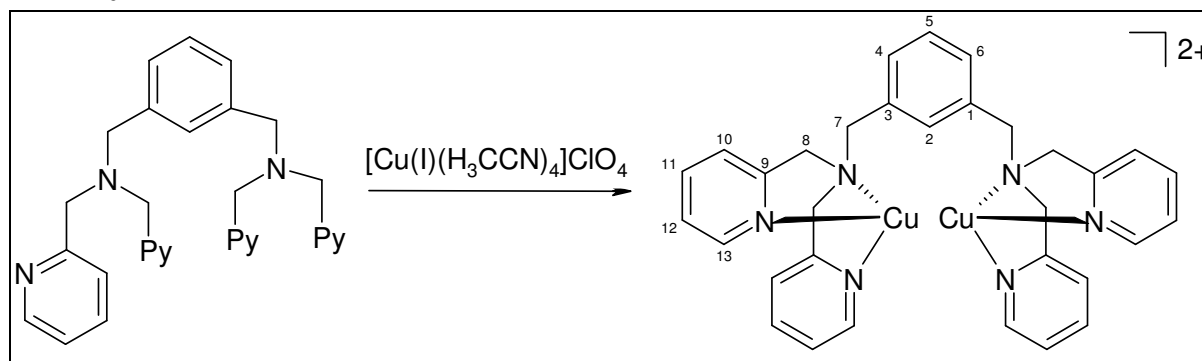
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	76.77	16.79	6.44
gefunden	71.70	16.50	6.55

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.37 (dq, 4H, H-13), 7.71 (td, 4H, H-11), 7.61 (dt, 4H, H-10), 7.42 (s, 1H, H-2), 7.21 (m, 7H, H-12, H-4, H-5, H-6), 3.72 (s, 8H, H-8), 3.62 (s, 4H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 161.7, 150.4, 141.1, 139.7, 131.6, 130.5, 130.1, 125.7, 124.8, 61.9, 60.9 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 500.2 (5.6) [M], berechnet: 500.6; 408.2 (100) [M- Py-CH₂]; 303.1 (47.2) [M- N-(CH₂-Py)₂]; 198.1 (29.6) [N-(CH₂-Py)₂]; 93 (77.7) [Py-CH₂].

II.2.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ 

Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. 230 mg (0.46 mmol) DMPA wurden in 20 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. 300 mg (0.92 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Perchlorat wurden zugegeben. Die entstehende gelbe Lösung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 10 mL eingengt und ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt, zweimal mit trockenem, entgastem Methanol gewaschen und getrocknet.

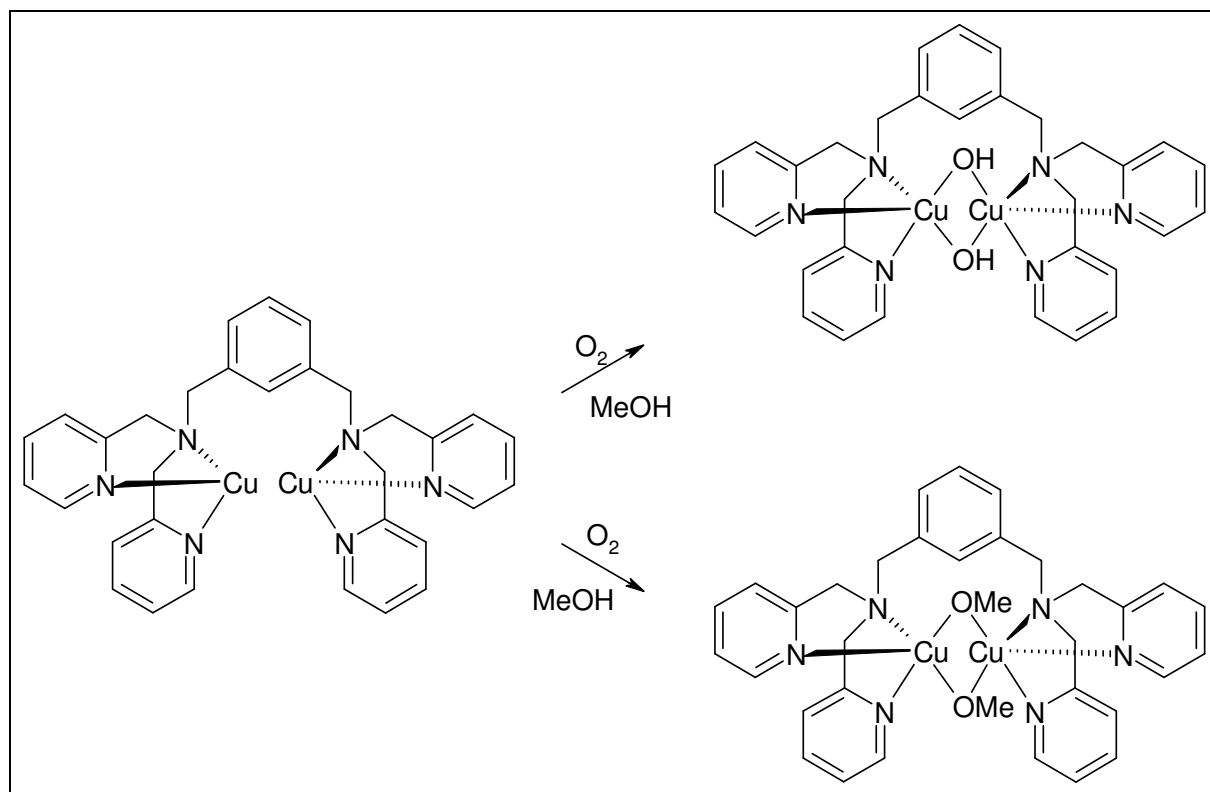
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	46.5	10.17	3.9
gefunden	53.56	11.87	4.81

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.47 (d, 4H, H-13), 7.78 (t, 4H, H-11), 7.42 (d, 4H, H-10), 7.31 (m, 5H, H-12, H-6), 7.24 (s, 1H, H-2), 7.22 (d, 1H, H-4), 7.13 (t, 1H, H-5), 3.82 (s, 8H, H-8), 3.78 (s, 4H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 158.8, 150.1, 138.8, 136.9, 133.8, 130.8, 129, 125, 124.7, 60.5 ppm.

Der entsprechende PF_6 -Komplex wurde unter Verwendung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{H}_3\text{CCN})_4]\text{PF}_6$ dargestellt.

II.2.10 Synthese von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2/(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

In eine Lösung von 330 mg (0.4 mmol) Cu(I)-DMPA Perchlorat in 40 mL Methanol wurde 5 min lang Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich grün und wurde 1 d bei 7°C stehengelassen. Daraufhin fielen blaue Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (siehe Kapitel IV.3). Aus der grünen Lösung konnte durch Zugabe von Diethylether außerdem ein grüner amorpher Feststoff ausgefällt werden.

Blaue Kristalle $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$ **Elementaranalyse:**

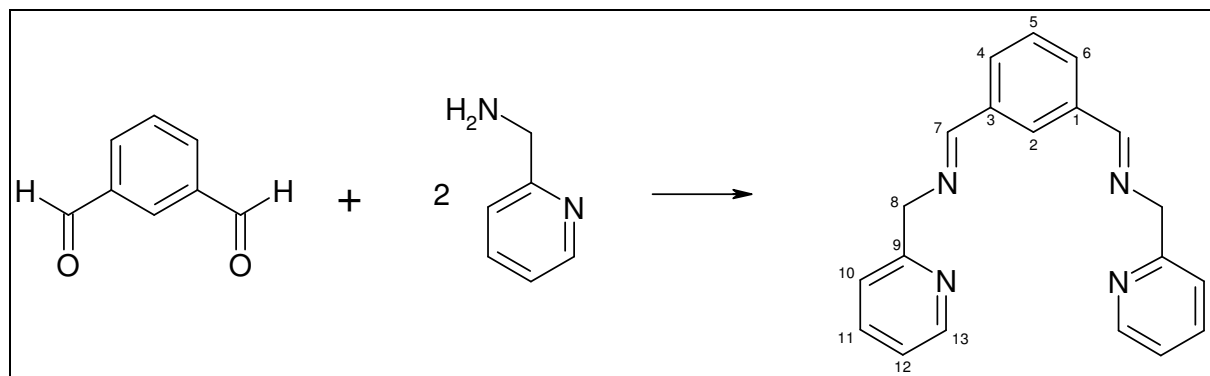
	C/%	N/%	H/%
errechnet	45.95	9.5	4.3
gefunden	46.42	10.2	4.1

Grüner amorpher Feststoff $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ **Elementaranalyse:**

	C/%	N/%	H/%
errechnet (+1MeOH)	44.5	9.44	4.07
gefunden	44.86	9.02	4.05

Die detaillierte Analyse beider Produkte findet sich in Kapitel IV.3.

II.2.11 Synthese von imin-C2 (1,3-bis[N-(pyrid-2-yl-methyl)iminomethyl]benzol)



In einem 100 mL Kolben wurden 3.0 g (22.4 mmol) Isophthalaldehyd in 50 mL Methanol gelöst und mit 4.6 mL (4.84 g, 44.8 mmol) Picolylamin versetzt. Nachdem 1 h unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt anschließend an Kieselgel mit Methanol säulenchromatographisch aufgereinigt ($R_f=0.4$). Man erhielt ein gelbes Öl.

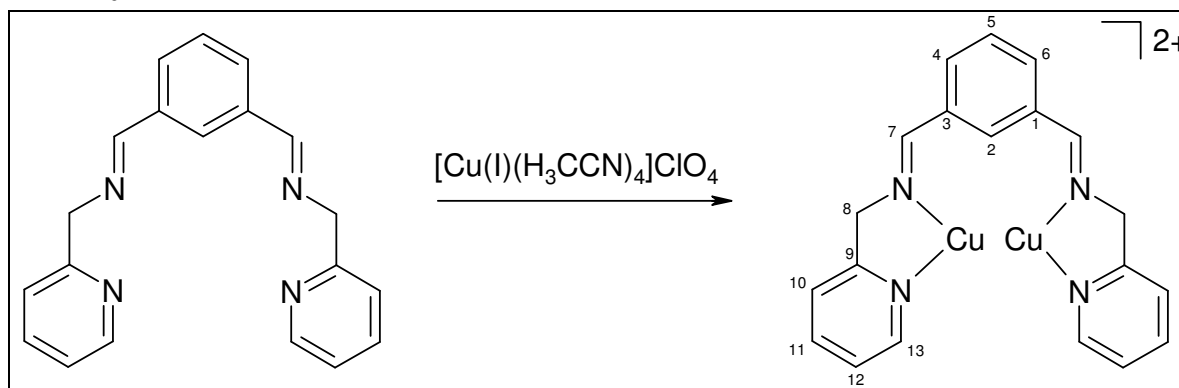
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	76.41	17.82	5.77
gefunden	72.49	16.88	6.06

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.54 (dd, 2H, H-13), 8.48 (s, 2H, H-7), 7.87 (m, 1H, H-2), 7.65 (dt, 2H, H-11), 7.46 (t, 2H, H-12), 7.41 (d, 2H, H-4, H-6), 7.15 (m, 3H, H-10, H-5), 4.91 (s, 4H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 162.5, 159.1, 149.3, 136.7, 136.6, 130.5, 129.0, 128.5, 122.4, 122.1, 66.8 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315.1 (54.7) $[\text{M}+1]^+$, berechnet: 315.4; 222.1 (100) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{-Py}]$.

II.2.12 Syntheseversuch von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{imin-C2})](\text{ClO}_4)_2$ 

Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. 300 mg (0.94 mmol) imino-C2 wurden in 20 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. 615 mg (1.88 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Perchlorat wurden zugegeben. Die entstehende gelbe Lösung wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 10 mL eingengt und ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt und getrocknet.

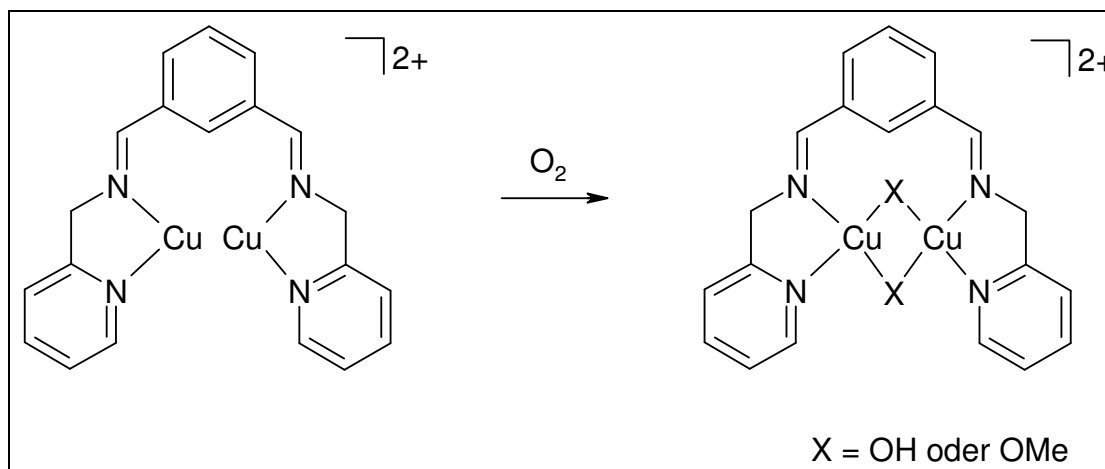
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet (+3MeCN)	40.9	12.84	3.56
gefunden	48.42	12.24	3.66

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.45 (s, 2H, H-7), 8.29 (d, 2H, H-13), 8.03, (s, 1H, H-2), 7.89 (t, 2H, H-11), 7.66 (m, 2H, H-12), 7.52 (d, 2H, H-4, H-6), 7.31 (m, 2H, H-10), 7.01 (m, 1H, H-5), 2.12 (s, 2H, H-8), 1.94 (s, 2H, H-8') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 163.0, 157.1, 148.0, 138.2, 134.5, 131.3, 128.7, 127.0, 132.7, 122.5, 64.3 ppm.

Eine detaillierte Analyse in Kapitel IV.1 zeigt, dass ein einkerniger Komplex entstanden ist, wie die Elementaranalyse schon vermuten lässt.

II.2.13 Syntheseversuch von $[\text{Cu(II)}_2(\text{imin-C2})(\text{X})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

Es wurden 60 mg (0.16 mmol) Cu(I)-imino-C2 Perchlorat in 30 mL trockenem Methanol gelöst. Anschließend wurde 5 min lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die Farbe änderte sich von gelb zu grün. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und nach Zugabe von 20 mL Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde.

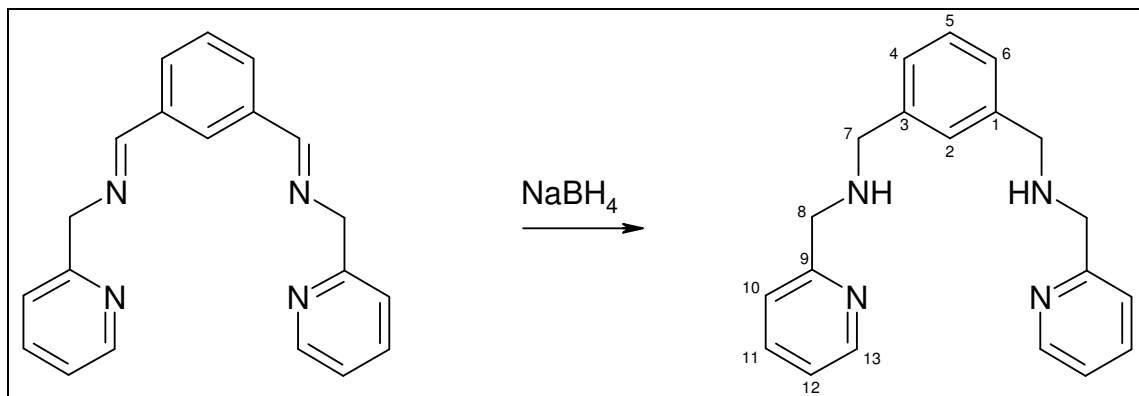
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet (- 2X)	37.51	8.75	2.83
gefunden	28.87	7.92	2.48

MS (MALDI, Matrix: CCA): $m/z = 379.8$ $[\text{M} - \text{Cu}]^+$, berechnet: 378.0

Die Elementaranalyse zeigt, dass der gewünschte Komplex nicht entstanden ist. Eine detaillierte Analyse in Kapitel IV.1 ergibt, dass schon bei der Synthese des Kupfer(I)-Komplexes der mononukleare Komplex entstanden ist. Dieser reagiert mit Sauerstoff *per se* völlig anders.

II.2.14 Synthese von amin-C2 (1,3-bis[N-(pyrid-2-yl-methyl)aminomethyl]benzol)



In einem 100 mL Kolben wurden 5.89 g (18.6 mmol) des imin-C2-Liganden in 50 mL Methanol gelöst und 2.1 g (55.8 mmol) Natriumborhydrid in Portionen hinzugegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei 80°C gerührt und über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch vorsichtiges Zutropfen von 10 M Salzsäure auf pH = 2 eingestellt und anschließend mit 5 M Natronlauge auf pH = 12 gebracht. Die wässr. Phase wurde viermal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel (Korngröße 0.040-0.063 mm, Methanol / Triethylamin, 50:1) mittels Säulenchromatographie gereinigt (R_f = 0.4). Man erhielt ein gelbes Öl.

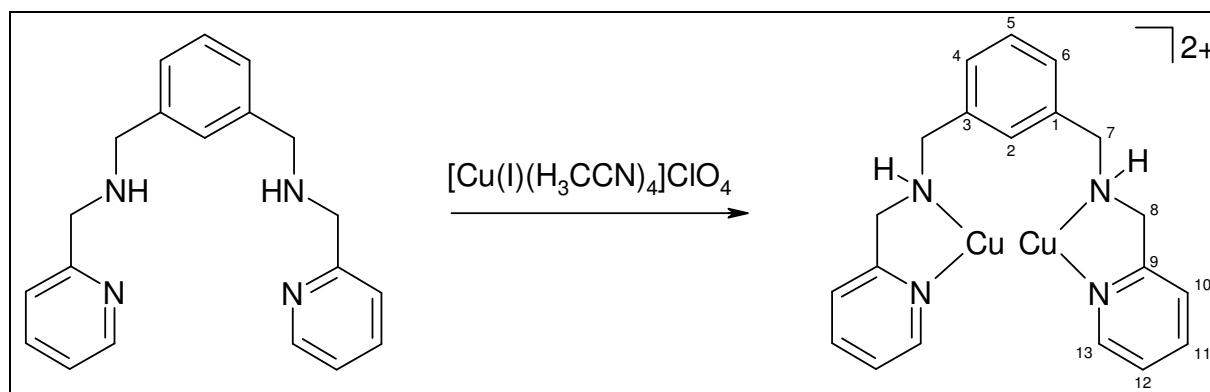
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	75.44	17.6	6.96
gefunden	68.10	16.43	6.69

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.51 (d, 2H, H-13), 7.59 (dt, 2H, H-11), 7.34 (s, 1H, H-2), 7.28-7.3 (m, 2H, H-12), 7.21-7.25 (m, 3H, H-4, H-5, H-6), 7.12 (t, 2H, H-10), 3.9 (s, 4H, H-8), 3.81 (s, 4H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 159.1, 149.3, 139.7, 136.5, 128.6, 128.4, 127.2, 122.5, 122.1, 54.2, 53.3 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318.1 (6.7) [M], berechnet: 318.4; 226.1 (83.3) [M – CH₂-Py].

II.2.15 Syntheseversuch von $[\text{Cu(I)}_2(\text{amin-C2})](\text{ClO}_4)_2$ 

Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. 300 mg (0.94 mmol) des amin-C2-Liganden wurden in 20 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. 617 mg (1.88 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Perchlorat wurden zugegeben. Die entstehende gelbe Lösung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 10 mL eingengt und ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt, zweimal mit trockenem, entgastem Methanol gewaschen und getrocknet.

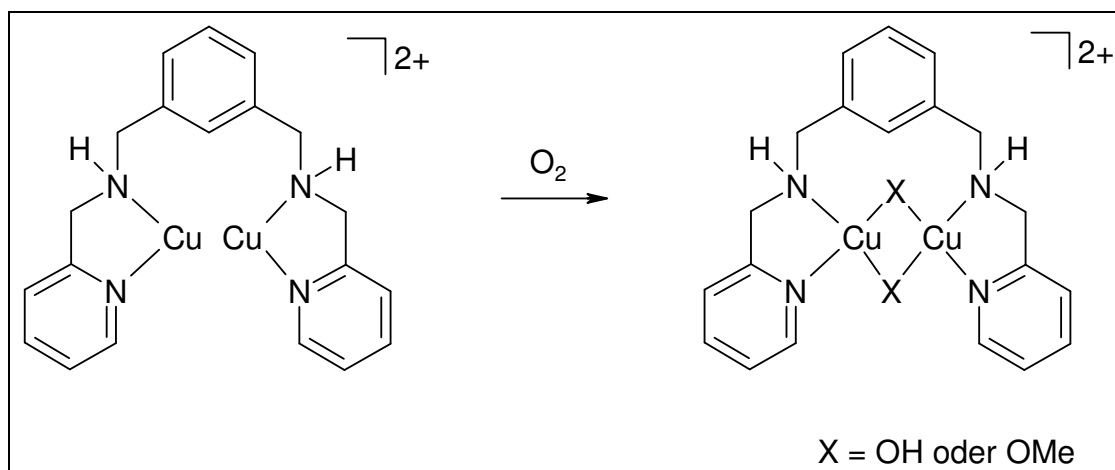
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	37.28	8.69	3.44
gefunden	48.51	12.36	4.55

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.35 (d, 2H, H-13), 7.81 (dt, 2H, H-11), 7.31 (m, 4H, H-12, H-4, H-6), 7.14 (s, 1H, H-2), 7.04 (t, 1H, H-5), 6.99–6.96 (m, 2H, H-10), 3.77 (s, 4H, H-8), 3.57 (s, 4H, H-7), 3.29 (s, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 158.0, 148.7, 138.7, 137.5, 128.6, 128.4, 127.7, 123.7, 123.3, 54.0, 53.4 ppm.

Eine detaillierte Analyse in Kapitel IV.1 zeigt, dass ein einkerniger Komplex entstanden ist, wie die Elementaranalyse schon vermuten lässt.

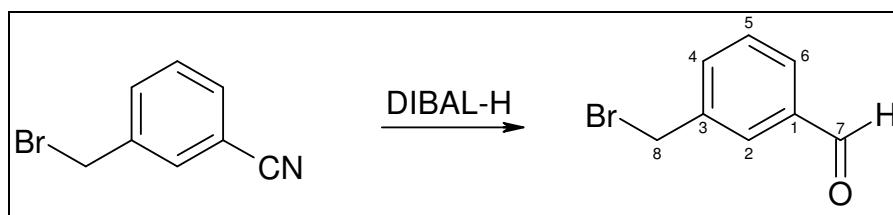
II.2.16 Syntheseversuch von $[\text{Cu(II)}_2(\text{amino-C2})](\text{ClO}_4)_2$ 

Es wurden 80 mg (0.21 mmol) Cu(I)-amin-C2 Perchlorat in 30 mL trockenem Methanol gelöst. Anschließend wurde 5 min lang Sauerstoff in die Lösung geleitet. Die Farbe änderte sich von gelb zu grün. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und nach Zugabe von 20 mL Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet (- 2X)	35.41	8.26	3.57
gefunden	42.83	10.86	3.57

Die Elementaranalyse zeigt, dass der gewünschte Komplex nicht entstanden ist. Eine detaillierte Analyse in Kapitel IV.2 ergibt, dass schon bei der Synthese des Kupfer(I)-Komplexes der mononukleare Komplex entstanden ist. Dieser reagiert mit Sauerstoff *per se* völlig anders.

II.2.17 Synthese von 3-Bromomethylbenzaldehyd^[43]

In einem 250 mL Kolben wurden 4 g (20.5 mmol) 3-(Bromomethyl)-benzonitril in 40 mL Chlorbenzol gelöst und unter Eiskühlung und Schutzgasatmosphäre mit 24.5 mL DIBAL-H (1M in Hexan) versetzt. Der Ansatz wurde 1h bei 0°C unter Schutzgas gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 67 mL Chloroform versetzt und mit 10 proz. Salzsäure 10 min geschüttelt. Anschließend wurde die wässr. Phase zweimal mit je 250 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit je 25 mL dest. Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden ist, wurde der Feststoff in Ether gelöst und mit Hexan überschichtet. Nach 12h bei 7°C fielen weiße Nadeln aus.

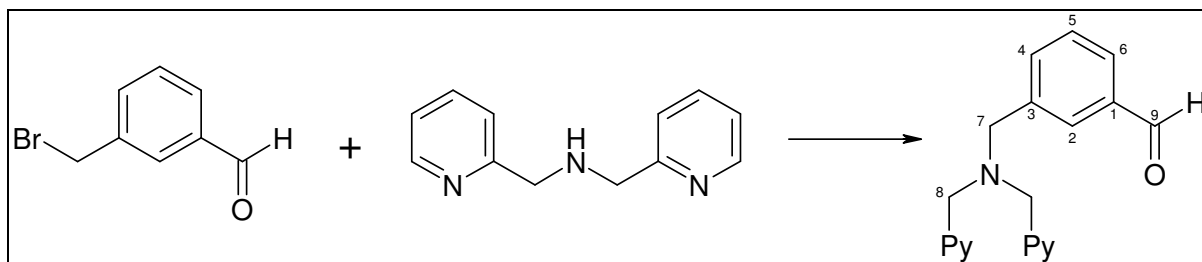
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	48.20	0	3.54
gefunden	46.98	0	3.81

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 9.99 (s, 1H, H-7), 7.89 (s, 1H, H-2), 7.8 (d, 1H, H-6), 7.67 (d, 1H, H-4), 7.53 (t, 1H, H-5), 4.56 (s, 2H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 191.5, 139.2, 137.0, 134.8, 129.7, 129.6, 129.5, 32.3 ppm.

MIR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3029 (w, arom. ν(C-H)); 2843, 2809, 2741 (alle w, aliph. ν(C-H)); 1688 (s, ν(C=O)); 1585 (m, ν(C=C)); 1209, 1153, 897 (m, arom. ν(C-H) deform.)

II.2.18 Synthese von 3-DMPA-benzaldehyd^[44]

In einem 250 mL Kolben wurden 3.22 mL (17.4 mmol) Di-(2-picolyl)amin in 120 mL Ethylacetat gelöst. Anschließend wurden 3.13 g (15.8 mmol) 3-Bromomethylbenzaldehyd und 3.58 mL (20.6 mmol) Diisopropyl-ethylamin hinzugegeben und der Ansatz 4 d bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit 20 proz. Natronlauge gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Methanol säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.6$). Man erhielt ein gelbes Öl.

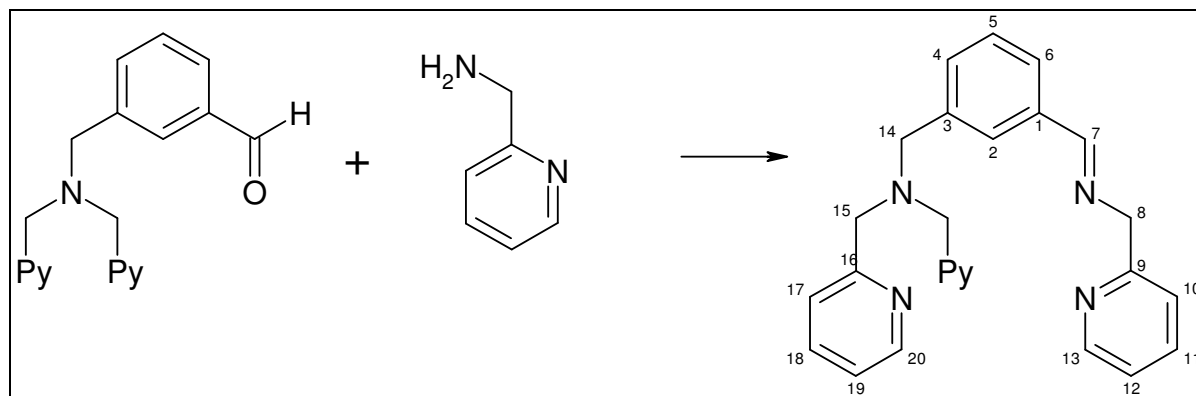
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	75.69	13.24	6.03
gefunden	72.53	15.69	5.73

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 9.99 (s, 1H, H-9), 8.49 (dq, 2H, Py-6), 7.91 (s, 1H, H-2), 7.72 (m, 2H, H-4, H-6), 7.66 (dt, 2H, Py-4), 7.54 (d, 2H, Py-3), 7.48 (t, 1H, H-5), 7.14 (ddd, 2H, Py-5), 3.79 (s, 4H, H-8), 3.76 (s, 2H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 192.3, 159.5, 149.0, 140.6, 136.6, 136.3, 134.9, 129.8, 128.9, 128.3, 122.8, 122.0, 59.9, 57.9 ppm.

II.2.19 Synthese von imin-C2-DMPA^[45] (1-[N-(pyrid-2-yl-methyl)iminomethyl]-3-[bis-N,N-(pyrid-2-yl-methyl)aminomethyl]-benzol)



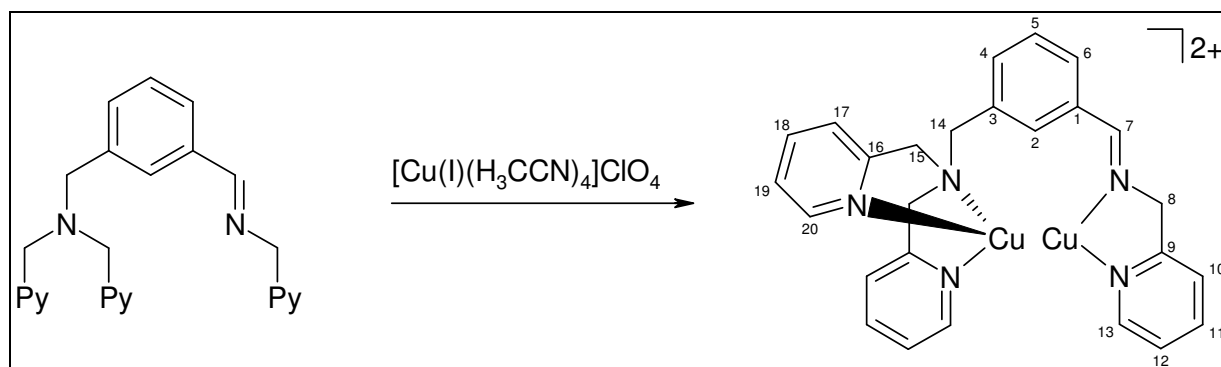
In einem 250 mL Kolben wurden 4.76 g (15.0 mmol) 3-DMPA-benzaldehyd in 80 mL Methanol gelöst und 1.69 mL (16.5 mmol) 2-Picolylamin hinzuge tropft. Der Ansatz wurde 2 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel mit Toluol:Aceton:Diethylamin (6:6:1) säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.39$). Man erhielt ein gelbes Öl.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	76.63	17.19	6.18
gefunden	75.92	16.53	6.74

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 8.53 (dq \approx ddd, 1H, H-13); 8.48 (dq \approx ddd, 2H, H-20); 8.46 (s, 1H, H-7); 7.83 (s, 1H, H-2); 7.65 (m, 5H, H-4, H-6, H-11, H-18); 7.56 (m, 3H, H-10, H-17); 7.51 (t, 1H, H-5); 7.13 (m, 3H, H-12, H-19); 4.90 (s, 2H, H-18); 3.78 (s, 4H, H-15); 3.72 (s, 2H, H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 162.8, 159.7, 149.19, 148.9, 140.0, 136.4, 136.3, 136.2, 131.3, 129.0, 128.7, 128.1, 126.9, 125.2, 122.8, 122.1, 121.9, 66.8, 59.9, 58.1 ppm.

II.2.20 Synthese von $[\text{Cu(I)}_2(\text{imin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ 

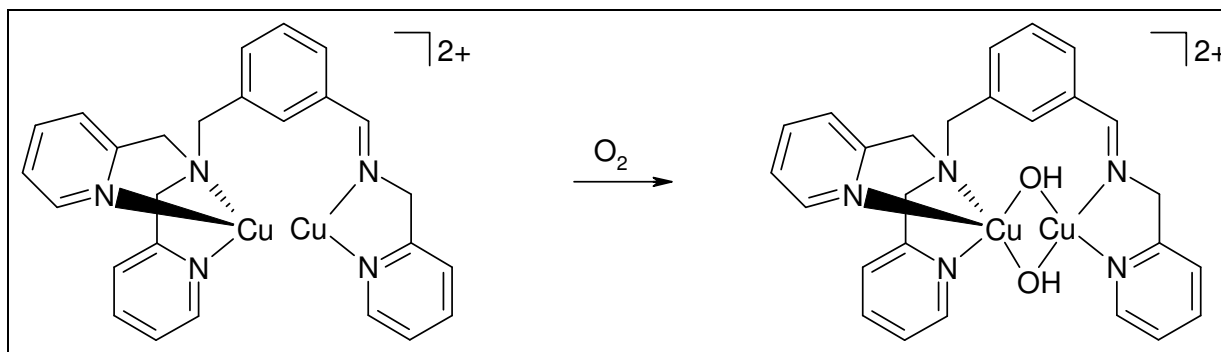
Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Es wurden 279 mg (685 μmol) des imin-C2-DMPA-Liganden in 35 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. Anschließend wurden 448 mg (1.37 μmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)Perchlorat zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. fiel ein orangefarbener Feststoff aus, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	42.57	9.55	3.44
gefunden	45.57	10.9	3.77

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.58 (s, 1 H, H-7); 8.53 (dq \approx ddd, 1 H, H-13); 8.50 (dq \approx ddd, 2 H, H-20); 7.90 (s, 1 H, H-2); 7.85 (dt, 1H, H-11); 7.83 (m, 1H, H-5); 7.77 (dt, 2H, H-18); 7.52 (d, 1H, H-4); 7.47 (d, 1H, H-6); 7.50 (m, 2H, H-17); 7.35 (m, 2H, H-19); 7.29 (m, 1H, H-10); 7.23 (m, 1H, H-12); 3.09 (s, 4H, H-15); 3.73 (s, 2H, H-14); 2.13 (s, 2H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 165.0, 158.5, 157.6, 150.1, 149.2, 139.2, 137.2, 135.4, 135.2, 132.1, 129.6, 129.4, 125.1, 124.6, 123.5, 65.4, 61.0, 59.8 ppm.

II.2.21 Synthese von $[\text{Cu(II)}_2(\text{imin-C2-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

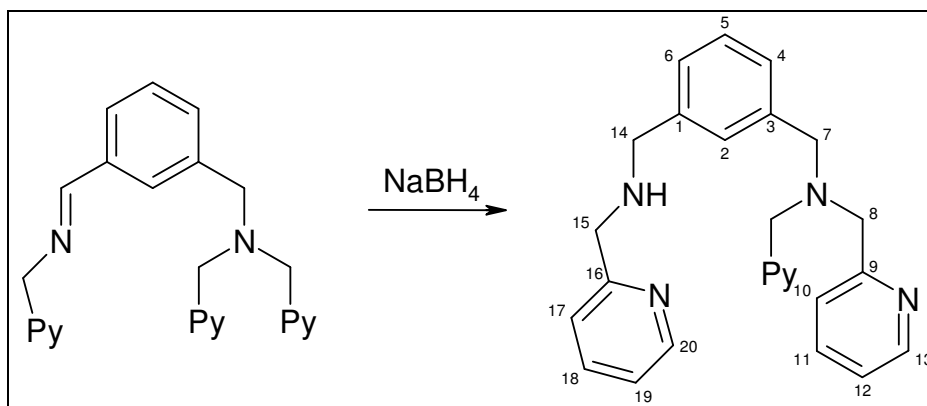
Für die Oxygenierung wurden 50 mg (38.9 μmol) $[\text{Cu(I)}_2(\text{imin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in 30 mL trockenem Methanol gelöst. Es wurde für 10 min Sauerstoff eingeleitet und über Nacht gerührt. Anschließend wurde i. Vak. auf ein geringes Volumen eingengt. Es fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	40.69	9.12	3.55
gefunden	39.57	9.26	3.61

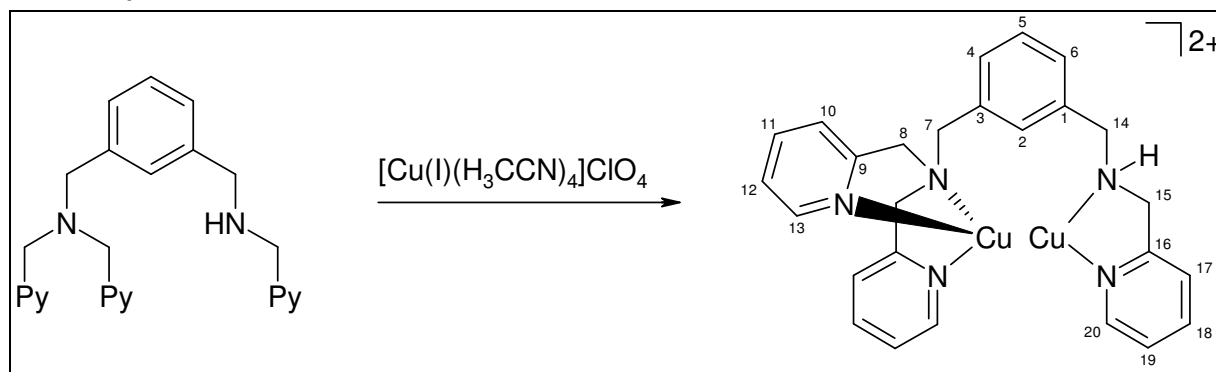
MS (MALDI, Matrix: CCA): m/z (Intens.) = 568.2 (1500) $[\text{M}]^+$, berechnet: 568.6; 441.1 (800) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Py} - 2\text{OH}]$

II.2.22 Synthese von amin-C2-DMPA (1-[N-(pyrid-2-yl-methyl)aminomethyl]-3-[bis-N,N-(pyrid-2-yl-methyl)aminomethyl]-benzol)



In einem 100 mL Kolben wurden 529 mg (1.30 mmol) des imin-C2-DMPA-Liganden in 20 mL Methanol gelöst und 100 mg (2.63 mmol) Natriumborhydrid in Portionen hinzugegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei 80°C gerührt und über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch vorsichtiges Zutropfen von 10 M Salzsäure auf pH = 2 eingestellt und anschließend mit 5 M Natronlauge auf pH = 12 gebracht. Die wässr. Phase wurde viermal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Methanol / Triethylamin, 50:1 säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.37$). Man erhielt ein gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ = 8.55 (dq \approx ddd, 1H, H-20); 8.51 (dq \approx ddd, 2H, H-13); 7.63 (m, 5H, H-4, H-6, H-11, H-18); 7.39 (s, 1H, H-2); 7.31 (m, 3H, H-10, H-17); 7.23 (t, 1H, H-5); 7.14 (m, 3H, H-12, H-19); 3.92 (s, 2H, H-15); 3.84 (s, 2H, H-14); 3.81 (s, 4H, H-8); 3.69 (s, 2H, H-7) ppm.

II.2.23 Synthese von $[\text{Cu(I)}_2(\text{amin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ 

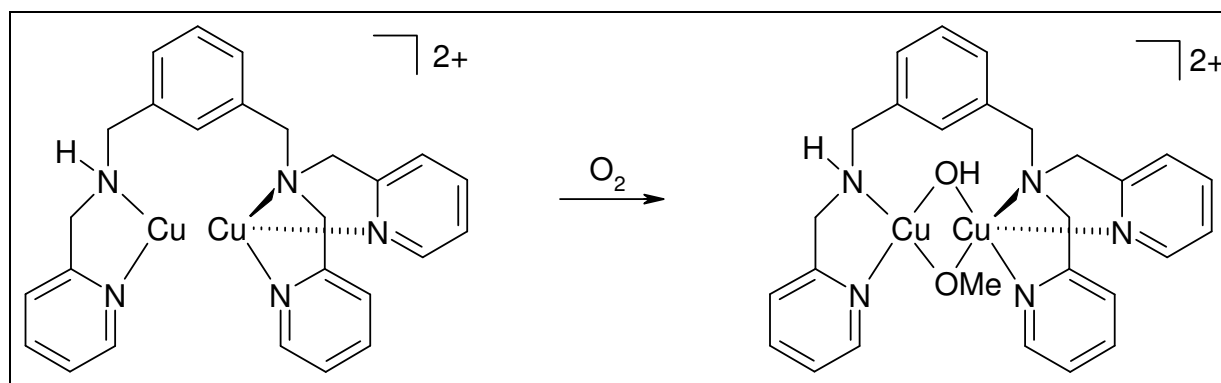
Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Es wurden 323 mg (789 μmol) des amin-C2-DMPA-Liganden in 40 mL trockenem und entgastem Methanol gelöst. Anschließend wurden 516 mg (1.58 μmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)Perchlorat zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. fiel ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	42.52	9.53	3.57
gefunden	47.05	11.14	3.97

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.53 (ddd, 1H, H-20), 8.48 (ddd, 2H, H-13), 7.84–7.76 (m, 3H, H-11, H-18), 7.46 (d, 1H, H-6), 7.37–7.28 (m, 6H, H-2, H-17, H-4, H-19), 7.22 (m, 1H, H-10), 7.13 (m, 1H, H-12), 7.01 (m, 1H, H-5), 3.85 (s, 4H, H-8), 3.83 (s, 2H, H-15), 3.82 (s, 2H, H-14), 3.67 (s, 2H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 157.1, 156.8, 149.1, 148.8, 138.0, 137.9, 135.8, 130.9, 129.2, 128.2, 128.1, 124.1, 124.0, 123.96, 123.9, 60.9, 59.4, 53.5, 52.4 ppm.

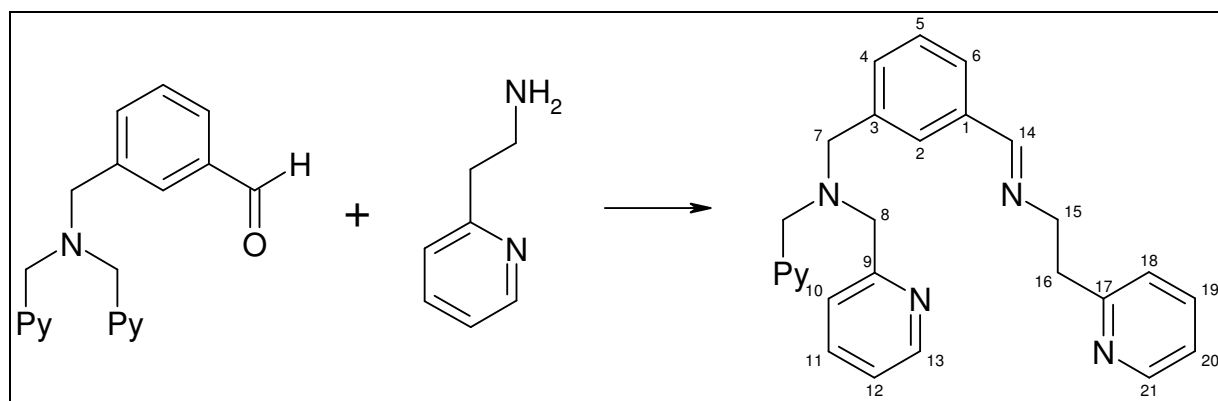
II.2.24 Synthese von $[\text{Cu(II)}_2(\text{amin-C2-DMPA})(\text{OH})(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2$ 

Für die Oxygenierung wurden 50 mg (39.3 μmol) $[\text{Cu(I)}_2(\text{amin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in 30 mL trockenem Methanol gelöst. Es wurde für 10 min Sauerstoff eingeleitet und über Nacht gerührt. Die grüne Lösung wurde auf geringes Volumen eingeeengt und mit 20 mL Diethylether versetzt. Es fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet (+1 H_3CCN)	42.24	10.19	4.16
gefunden	44.47	10.53	4.21

MS (MALDI, Matrix: CCA): m/z (Intens.) = 584.1 (500) $[\text{M}]$, berechnet: 584.7; 568.1 (400) $[\text{M} - \text{OH}]$, 472.2 (2000) $[\text{M} - \text{Cu} - \text{OH} - \text{MeO}]$, 380.9 (200) $[\text{M} - \text{Cu} - \text{OH} - \text{MeO} - \text{CH}_2\text{Py}]$.

II.2.25 Synthese von imin-C3-DMPA^[45]

In einem 250 mL Kolben wurden 4.76 g (15.0 mmol) 3-DMPA-benzaldehyd in 80 mL Methanol gelöst und 1.69 mL (16.5 mmol) 2-(2-Aminoethyl)pyridin (C3) hinzuge tropft. Der Ansatz wurde 2 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt per HPLC gereinigt.

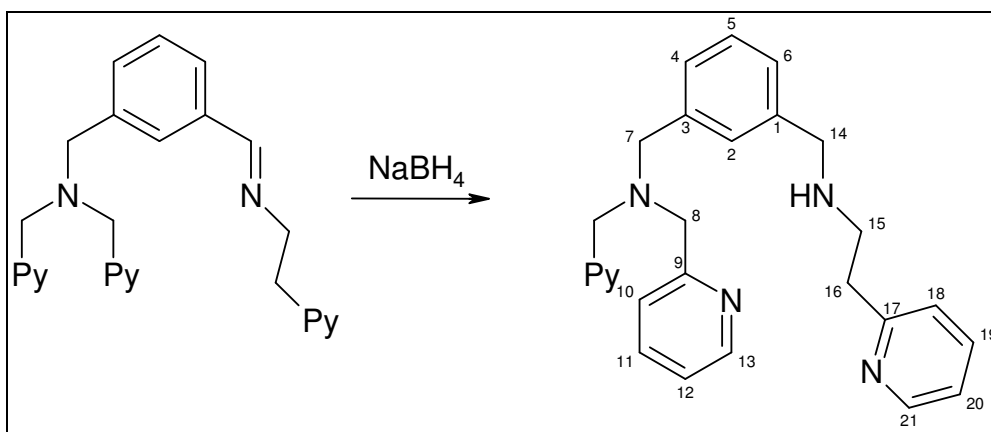
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	77.11	16.65	6.23
gefunden	77.76	16.60	6.56

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 8.49 (ddd, 3H, H-21, H-13), 8.22 (s, 1H, H-14), 7.71 (t, 1H, H-19), 7.66 (dt, 2H, H-11), 7.61-7.53 (m, 3H, H-10, H-18), 7.48 (m, 1H, H-2), 7.34 (t, 1H, H-5), 7.18 (dt, 1H, H-20), 7.15 (dt, 1H, H-12), 7.14-7.13 (m, 1H, H-12'), 7.11 (m, 1H, H-4), 7.10-7.07 (m, 1H, H-6), 3.77 (s, 4H, H-8), 3.69 (s, 2H, H-7), 3.03 (t, 2H, H-16), 2.86 (t, 2H, H-15) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 161.3, 160.2, 159.7, 149.2, 148.9, 139.8, 136.5, 136.2, 136.0, 131.0, 128.4, 126.7, 123.5, 123.3, 122.8, 121.9, 121.1, 61.0, 59.9, 58.2, 39.6 ppm.

II.2.26 Synthese von amin-C3-DMPA



In einen 250 ml Kolben wurden 2.53 g (6.19 mmol) imin-C3-DMPA [1-(Methyl-(2-(2-Pyridin)ethylimin)-3-(methyl-di-2-picolylamin)-benzol] in 80 ml Methanol gelöst und 707 mg Natriumborhydrid zugegeben. Der Ansatz wurde 1 h unter Rückfluss und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 25 ml Wasser hinzugegeben und die wässr. Phase dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ohne weitere Aufreinigung erhielt man ein gelbes Öl.

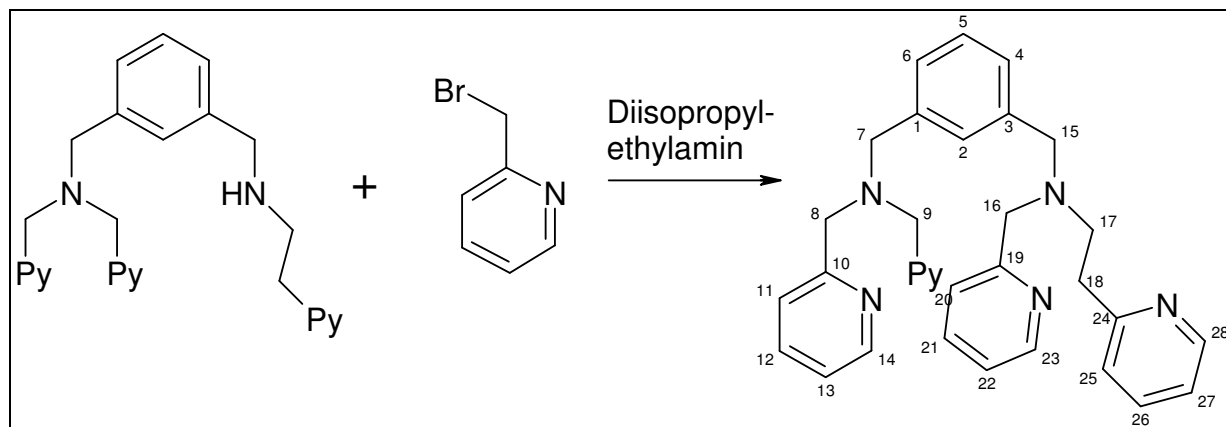
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	76.75	16.57	6.68
gefunden	65.35	15.84	6.70

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ = 8.47 (ddd, 2H, H-13), 8.44 (ddd, 1H, H-21), 7.64-7.58 (m, 2H, H-11), 7.57-7.52 (m, 2H, H-19, H-18), 7.33 (s, 1H, H-2), 7.28 (d, 1H, H-6), 7.23 (t, 1H, H-5), 7.18 (d, 1H, H-4), 7.15-7.05 (m, 5H, H-12, H-10, H-20), 3.84 (s, 2H, H-7), 3.76 (s, 4H, H-8), 3.64 (s, 2H, H-14), 3.22 (t, 2H, H-16), 3.03 (t, 2H, H 15) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV): m/z (%) = 423 (5) [M], berechnet: 422.6; 345 (2) [M - Py]; 331 (100) [M - Py-CH₂].

II.2.27 Synthese von uns-DMPA^[46] 1-[bis-*N*-(pyrid-2-yl-methyl)aminomethyl]-3-[*N*-(pyrid-2-yl-methyl)-*N*-(2-pyrid-2-yl-ethyl)aminomethyl]-benzol



In 15 ml Ethylacetat wurden 2.50 g (6.58 mmol) 1-(Methyl-(2-amino-ethylpyridin))-3-(di-2-picolylamin)-benzol gelöst und 1.50 ml (8.55 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren zu 1.62 g (9.39 mmol) Bromomethylpyridin in 100 ml Ethylacetat getropft und die Reaktionslösung 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels HPLC gereinigt. Das Produkt konnte so auf 97% angereichert werden.

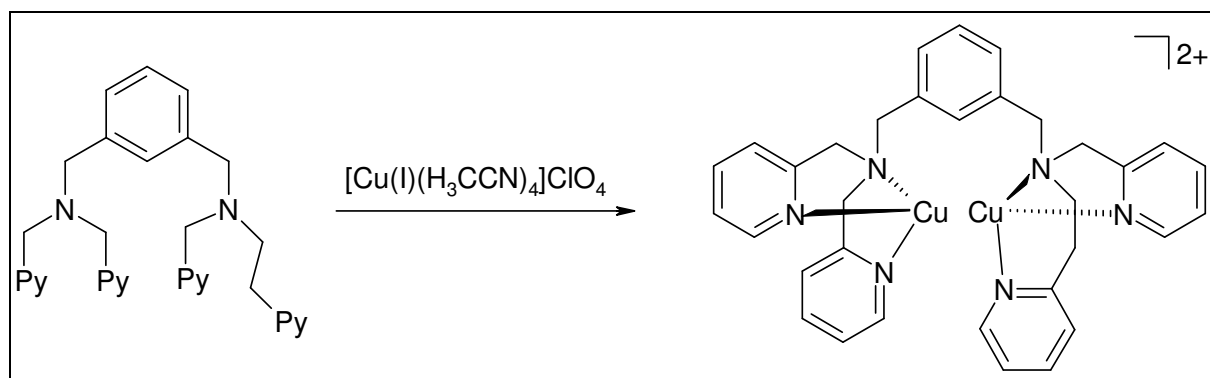
Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	77.01	16.33	6.66
gefunden	75.26	16.24	7.04

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.47 (ddd, 2H, J = 4.9, 1.8, 1.0, H-14), 8.45 (ddd, 1H, J = 4.9, 1.8, 0.9, H-23), 8.41 (ddd, 1H, J = 4.9, 1.8, 0.9, H-28), 7.60 (dd, 1H, J = 7.3, 1.8, H-12), 7.58 (dd, 1H, J = 7.3, 1.8, H-12'), 7.54 (ddd, 2H, J = 7.8, 1.4, 1.0, H-11), 7.50 (dd, 1H, J = 7.7, 1.7, H-21), 7.48 (ddd, 1H, J = 7.6, 7.6, 1.8, H-25), 7.34 (d, 1H, J = 2.0, H-2), 7.32 (d, 1H, J = 7.8, H-5), 7.27 (td, 1H, J = 6.7, 1.9, H-26), 7.21 (t, 2H, J = 7.2, H-4, H-6), 7.09 (ddd, 3H, J = 7.3, 4.9, 1.5, H-13, H-22), 7.04 (ddd, 1H, J = 7.5, 2.4, 1.1, H-20), 7.01 (td, 1H, J = 7.9, 1.0, H-27), 3.84 (s, 2H, H-7), 3.76 (s, 6H, H-8, H-9, H-16), 3.63 (s, 2H, H-15), 3.02 (m, 4H, H-17, H-18) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 159.7 (C-10, C-19, C-24), 149.0 (C-23), 148.9 (C-14), 148.8 (C-28), 139.0 (C-1, C-3), 136.4 (C-11, C-20), 136.2 (C-25), 129.5 (C-2), 128.3 (C-26), 127.8 (C-4), 127.7 (C-6), 123.3 (C-21), 123.0 (C-5), 122.8 (C-12), 122.0 (C-13, C-22), 121.2 (C-27), 60.0 (C-8, C-9, C-16), 58.6 (C-18), 58.4 (C-17), 53.9 (C-7, C-15) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV): m/z (%) = 514.2 (4.7) [M], berechnet: 514.7; 422.2 (100) [M- Py-CH₂]; 408.1 (2.95) [M- Py-CH₂-CH₂]; 329.1 (25.68) [M- (Py-CH₂)₂]; 212.1 (12.23) [CH₂-N-(CH₂-Py)₂]; 198.1 (13.6) [N-(CH₂-Py)₂]; 106.1 (18.27) [CH₂-CH₂-Py].

II.2.28 Synthese von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ 

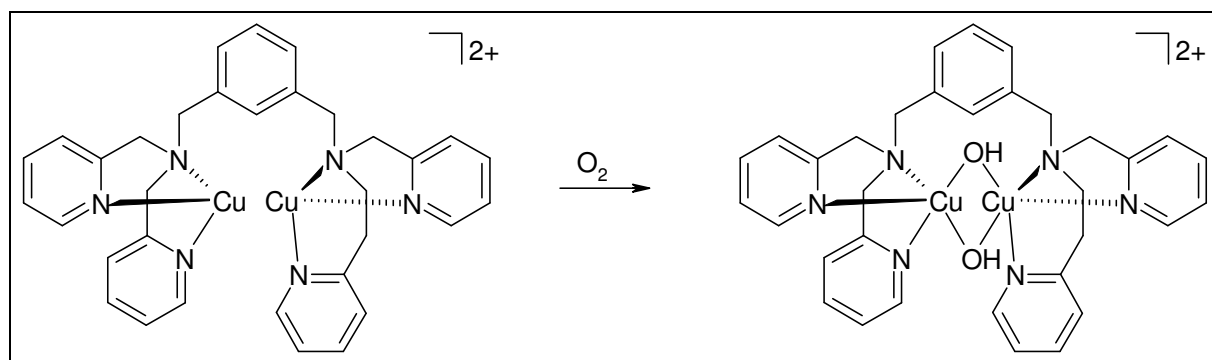
Die Synthese wurde vollständig unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Es wurden 258 mg (0.505 mmol) uns-DMPA in 20 mL trockenem, entgastem Methanol gelöst und mit 328 mg (1.04 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)Perchlorat versetzt. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. fiel ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	47.15	10.0	4.08
gefunden	52.56	11.15	4.55

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 8.50-8.45 (m, 4H, H-14, H-23, H-28), 7.77-7.67 (m, 4H, H-12, H-11), 7.32-7.22 (m, 10H, H-21, H-25, H-2, H-5, H-26, H-13, H-22, H-20, H-27), 7.16 (d, 2H, H-4, H-6), 3.87 (s, 2H, H-7), 3.86 (s, 2H, H-15), 3.78 (m, 6H, H-8, H-9, H-16), 2.98 (t, 2H, H-18), 2.77 (t, 2H, H-17) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): δ = 160.4, 157.1, 149.4, 148.9, 137.9, 137.5, 137.4, 135.8, 132.3, 129.8, 128.0, 124.6, 124.0, 123.9, 123.7, 122.3, 60.7, 59.6, 59.4, 53.5 ppm.

II.2.29 Synthese von $[\text{Cu(II)}_2(\text{uns-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

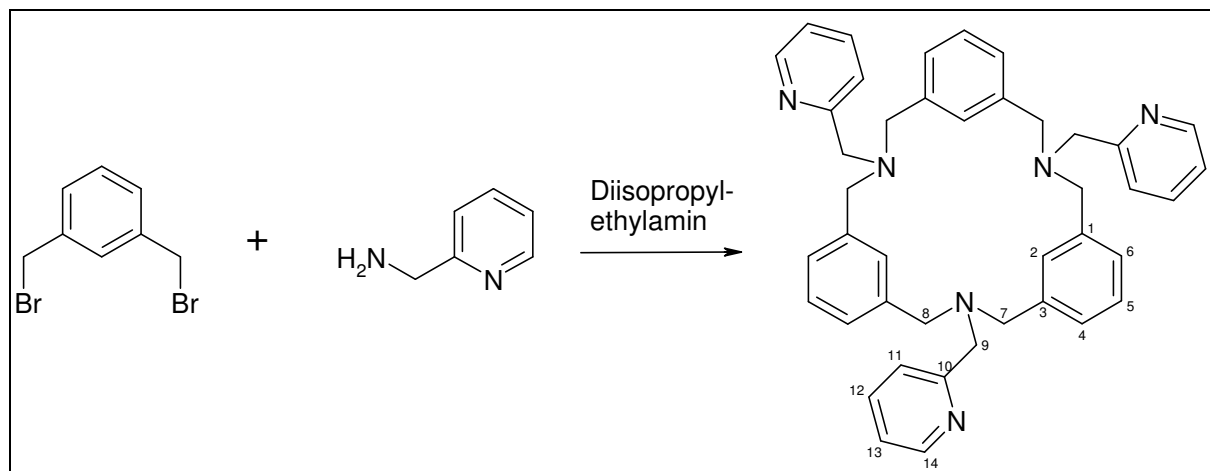
Für die Oxygenierung wurden 50 mg (39.3 μmol) $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in 30 mL trockenem Methanol gelöst. Es wurde für 10 min Sauerstoff eingeleitet und über Nacht gerührt. Anschließend wurde i. Vak. auf ein geringes Volumen eingengt. Es fiel ein grüner Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	45.32	9.61	4.15
gefunden	45.97	9.50	4.21

MS (MALDI, Matrix: CCA): m/z (Intens.) = 578.0 $[\text{M} - \text{Cu} - 2\text{OH}]$, berechnet: 578.2; 516 $[\text{M} + 1 - 2\text{Cu} - 2\text{OH}]^+$, berechnet: 515.7.

II.2.30 Synthese von 3,7,11-[(Pyrid-2-yl)methyl]-3,7,11-triaza-1,5,9(1,3)-tribenzena-cyclododecaphan (Phan-Nomenklatur)^[47, 48]



In einem 100 mL Kolben wurden 1.5 g (5.68 mmol) α,α' -Dibrom-*m*-xylol und 1.29 mL (12.5 mmol) Picolylamin in 70 mL Ethylacetat gelöst. Es wurden 2.38 mL (13.6 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 5 d bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat mit 20 proz. Natronlauge gewaschen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Methanol säulenchromatographisch gereinigt ($R_f = 0.4$). Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%
errechnet	79.84	13.3	6.86
gefunden	73.25	12.48	6.46

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.48 (ddd, 3H, H-14), 8.09 (s, 3H, H-2), 7.61 (d, 3H, H-11), 7.45 (dt, 3H, H-12), 7.23 (t, 3H, H-5), 7.14 (d, 6H, H-4, H-6), 7.10 (ddd, 3H, H-13), 3.75 (s, 6H, H-9), 3.70 (s, 12H, H-7, H-8) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 160.2, 148.8, 139.7, 136.2, 128.1, 128.0, 127.9, 122.7, 121.8, 60.0, 58.3 ppm.

MS (EI/CI, 70 eV): m/z (%) = 630.3 (5.46) [M], berechnet: 630.8; 538.2 (100) [M – Py].

Vorsicht! Obwohl alle Substanzen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, gegenüber Hitze und Erschütterung stabil erscheinen, sollte im Umgang mit Perchloraten große Vorsicht herrschen und außerdem nur mit kleinen Mengen gearbeitet werden.

III Das DAPA-System

III.1 Einführung

Eine vereinfachte Version von Karlins Xyl-System^[44] stellen Kupfer-bis(imin)-Komplexe dar, die ebenso unter Einwirkung von Sauerstoff Hydroxylierungsreaktionen unterliegen, bei denen eine OH-Gruppe in den verbrückenden Liganden eingeführt wird. Diese Reaktion wurde intensiv untersucht^[49-51] und ihre Relevanz zum Enzym Tyrosinase deutlich gemacht.^[52, 53] Der zweizählige Ligand enthält eine verbrückende Phenylgruppe mit zwei „Armen“, die jeweils zwei Stickstoff-Donoren tragen (ein imin-N und ein terminales amin-N). Unter Einwirkung von Sauerstoff auf den Cu(I)-Precursor wird der Phenyl-Spacer hydroxyliert, wie Abbildung III.1 zeigt:

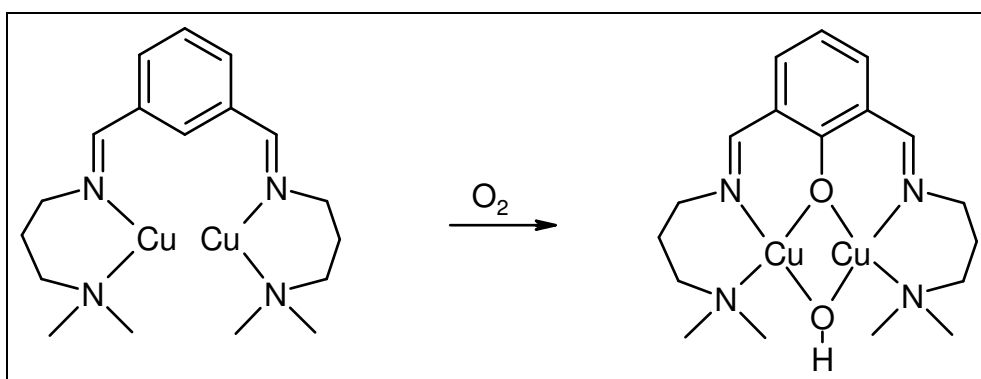


Abb. III.1: Hydroxylierung von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})]$ zum entsprechenden μ -phenoxo- μ -hydroxo-Komplex.

Im Gegensatz zum XYL-System von Karlin wird bei den bis(imin)-Komplexen durch das starre Ligand-Gerüst eine nahezu planare Geometrie erzwungen, die den Reaktionsraum für die Hydroxylierung stark einengt. Obwohl vermutet wurde, dass in dieser Reaktion ein Peroxo- oder bis(μ -oxo)-Intermediat beteiligt ist, konnte solch ein Intermediat nie beobachtet werden. Daher sind grundlegende Merkmale der Reaktion dieser wichtigen Klasse von Tyrosinase-Modellen bisher unklar geblieben.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse spektroskopischer, kinetischer und theoretischer Untersuchungen an einem Cu₂-bis(imin)-System, [Cu₂(DAPA)]²⁺, präsentiert (DAPA = 1,3-bis-[(3-(*N*-dimethyl)propyl)iminomethyl]benzol; Abbildung III.1). Ziel ist es, ein mechanistisches Szenario der Ligand-Hydroxylierung zu entwickeln, wie es in diesem System auftritt. Zu diesem Zweck wurde die Kinetik dieser Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln, mit unterschiedlichen Gegenionen und an einem deuterierten DAPA-System untersucht. Um den Zeitverlauf der Hydroxylierung spektroskopisch zu beobachten, wurden die UV/Vis-Spektren des Cu(I)-Precursors und des hydroxylierten Cu(II)-Produkts analysiert und miteinander verglichen. Des Weiteren wurden schwingungsspektroskopische Eigenschaften des Reaktanten und des Produktes ermittelt. Insbesondere wurden die Infrarot-Spektren des Cu(II)-Komplexes mit Hilfe einer ¹⁸O-Substitution und anhand von quantenchemischen Rechnungen analysiert. Die Geometrie des Cu(II)-Produkts wurde weiterhin durch Röntgen-Kristallographie charakterisiert. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde herangezogen, um mögliche Reaktionswege vom anfänglichen μ-η²:η²-Peroxo-Intermediat zum hydroxylierten Produkt zu identifizieren. Die rechnerischen Ergebnisse werden im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse und mit Bezug zum Enzym Tyrosinase diskutiert.

III.2 Kristallstruktur von Cu(I)₂- und Cu(II)₂-DAPA

In Zusammenarbeit mit Professor Siegfried Schindler aus Gießen ist es gelungen, das DAPA-System röntgenografisch zu charakterisieren. Seinen Mitarbeitern ist es gelungen, die Kristallstruktur des Cu(I)-Komplexes zu lösen. Diese ist in Abbildung III.2 dargestellt:

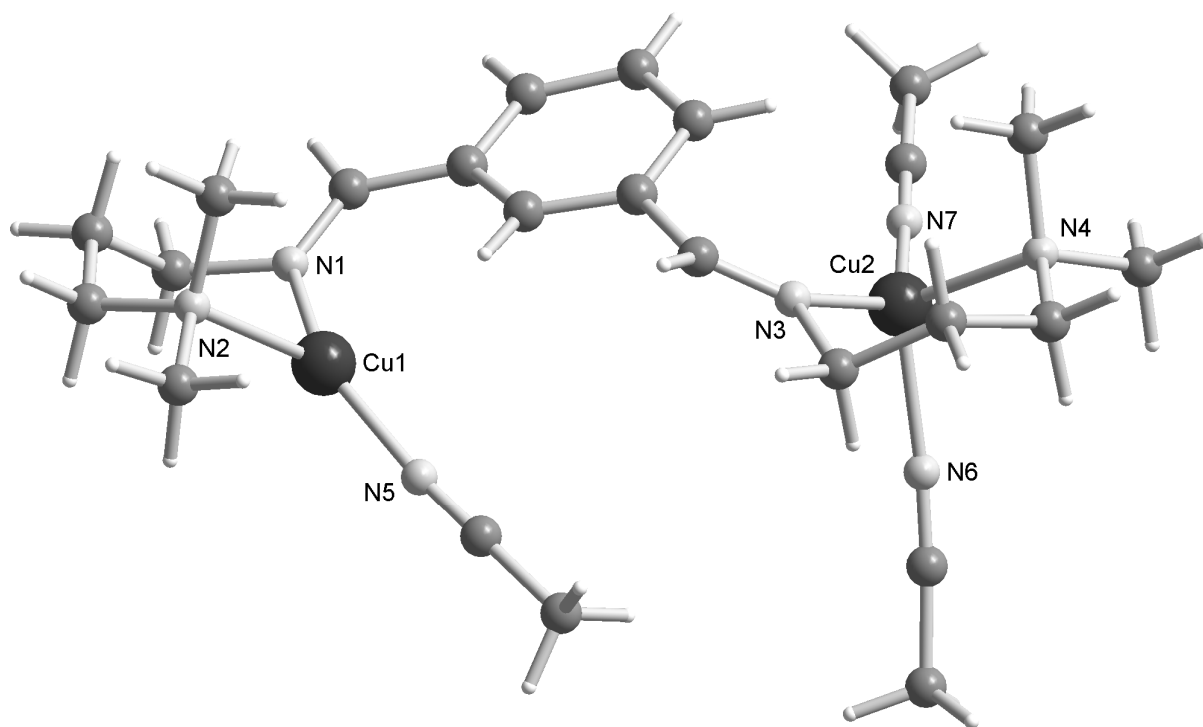


Abb. III.2: Kristallstruktur des Kations von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$

Der Cu(I)-DAPA-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Kationen und vier Anionen pro Einheitszelle. Die beiden Kupfer-Zentren sind über einen *m*-Xylyl-Spacer miteinander verbrückt und weisen einen Cu-Cu-Abstand von 7.1(1) Å auf. Zusätzlich zu den vier Stickstoff-Donoren des Liganden sind die Kupfer-Ionen durch ein bzw. zwei Acetonitril-Moleküle koordiniert. Cu1 ist dabei leicht verzerrt trigonal planar, Cu2 verzerrt tetraedrisch koordiniert. Aufgrund der 6-gliedrigen Chelatringe weichen die Winkel von N1-Cu1-N2 und N3-Cu2-N4 mit 96.7(3) bzw. 95.2(3)° stark von idealer trigonaler bzw. tetraedrischer Geometrie ab. Wie erwartet sind die Cu-N-Bindungslängen des dreifach koordinierten Cu1 kürzer,

als die von Cu2 (siehe Tabelle III.1). Die „härteren“ amin-Stickstoffe N2 und N4 sind außerdem schwächer gebunden als die imin-Stickstoffe N1 und N3.

Cu(1) – N(1)	1.942(28)	Cu(1) – N(2)	2.107(0)
Cu(1) – N(5)	1.871(20)	Cu(2) – N(3)	2.036(3)
Cu(2) – N(4)	2.139(14)	Cu(2) – N(6)	2.043(14)
Cu(2) – N(7)	1.951(23)	Cu(1) – Cu(2)	7.025(8)
N(1) – Cu(1) – N(2)	96.7	N(3) – Cu(2) – N(4)	95.2

Tabelle III.1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (Å, °)

Feringa et al. haben über einen strukturell ähnlichen Cu(I)-Komplex berichtet, in dem jedes Kupfer-Zentrum von einem zweizähligen Ligand-Arm und einem Acetonitril-Molekül koordiniert ist.^[54] Ein Vergleich der Strukturen zeigt recht ähnliche Cu-N-Bindungslängen, die alle im dafür typischen Bereich liegen.^[54, 55]

Durch Oxygenierung des Cu(I)-DAPA Komplexes in Dichlormethan mit Sauerstoff wurde der Cu(II)-DAPA-OH Komplex erhalten. Durch Diffusion von Ether in die Lösung des Cu(II)-Komplexes in Dichlormethan wurden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur des Komplexes (ohne das Gegenion Perchlorat) ist in Abb. III.3 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle III.2, wichtige röntgenografische Parameter in Tabelle III.3 zusammengefasst.

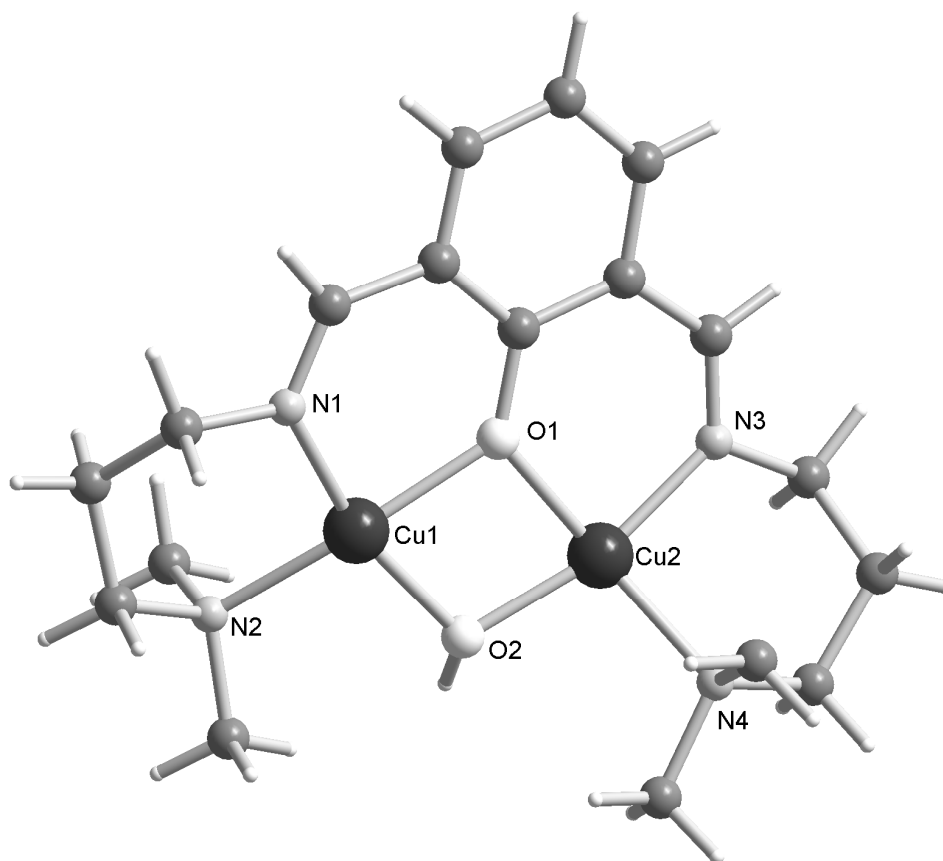


Abb. III.3: Kristallstruktur des Kations von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$

Das Produkt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit $Z=2$. Beide der kristallografisch unabhängigen Kupfer-Atome sind in einer stark verzerrten quadratisch planaren Geometrie koordiniert von zwei Stickstoffatomen und zwei verbrückenden Sauerstoffatomen, eines von der Phenolat-Gruppe, eines vom Hydroxid. Eine weitere Koordinationsstelle jedes Kupfer-Atoms wird durch ein Perchlorat-Sauerstoffatom besetzt, die sich in 2.45(4) Å bzw. 2.67(3) Å Entfernung befinden. Wenn diese Atome mit in die Koordinationssphäre einberechnet werden, ist die Geometrie am besten als stark verzerrter Oktaeder beschrieben. In diesem Fall sind die Kupferatome durch Perchlorat-Anionen zu Ketten verbunden, welche sich entlang der kristallografischen a -Achse erstrecken.

Cu(1) – O(2)	1.899(3)	Cu(2) – O(2)	1.899(4)
Cu(1) – O(1)	1.986(4)	Cu(2) – O(1)	1.991(3)
Cu(1) – Cu(2)	3.0546(11)	O(1) – C(1)	1.324(6)
Cu(1) – N(1)	1.938(4)	Cu(1) – N(2)	2.025(5)
Cu(2) – N(3)	1.948(5)	Cu(2) – N(4)	2.031(4)
N(1) – Cu(1) – N(2)	95.13	N(3) – Cu(2) – N(4)	97.8
Cu(1) – O(1) – Cu(2)	100.39	Cu(2) – O(2) – Cu(1)	107.07

Tabelle III.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ (Å, °)

Der Phenylring des bis(imin)-Liganden wurde während der Reaktion mit Sauerstoff hydroxyliert. Es bildete sich eine Phenoxo-Gruppe, die die beiden Cu(II)-Zentren verbrückt; eine zweite Brücke stellt der Hydroxo-Ligand dar. Die μ -Hydroxo- μ -Phenoxo-Cu₂-Einheit wird koordiniert durch die beiden terminalen amin- und zwei imin-Stickstoffatome des (bis)imin-Liganden, wodurch ein nahezu planarer binuklearer Komplex mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.055 Å gebildet wird. Der durchschnittliche Cu-N-Abstand beträgt 1.94 Å für die imin-Stickstoffatome (N1 und N3) und 2.03 Å für die amin-Stickstoffe (N2 und N4).

Die Struktur des Cu(II)-Komplexes ist wie erwartet sehr ähnlich zu der Struktur des Komplexes, die Drew et al veröffentlicht haben.^[56] Der Cu-Cu-Abstand in Drews Komplex ist etwas kürzer (3.015 statt 3.055 Å), was wahrscheinlich am zusätzlich koordinierten Wassermolekül in Drews Komplex liegt. Außerdem sind in der vorliegenden Struktur zusätzlich zwei Perchlorat-Anionen in ca. 2.5 Å Entfernung koordiniert (s.o.).

PARAMETER	[CU(II) ₂ (DAPA-O)(OH)](ClO ₄) ₂
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₂ N ₄ Cu ₂ Cl ₄ O ₁₀
Formelgewicht	745.37
Temperatur (K)	170(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Wellenlänge (Å)	0.71073
Dimension d. Einheitszelle	a = 7.8818(9) Å α = 62.059(12)°
	b = 13.9548(14) Å β = 84.902(14)°
	c = 14.6487(18) Å γ = 81.658(13)°
Volumen (Å ³)	1407.9(3)
Z	2
Berechnete Dichte (Mg/m ³)	1.758
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	1.948
F(000)	760
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.2 x 0.1
θ-Bereich d. gemessenen Daten (°)	2.61 to 25.03
h/k/l-Messbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	12085
Unabh. Reflexe, R _{int}	4681, 0.1250
Vollständigkeit	93.9 % (theta = 25.03°)
Qualität F ²	0.998
R1 [I > 2σ(I)]	0.0519
wR2 [I > 2σ(I)]	0.1172
R1 [Gesamtdaten]	0.0805
wR2 [Gesamtdaten]	0.1319

Tabelle III.3: Kristallographische Parameter von [Cu(II)₂(DAPA-O)(OH)] Perchlorat

III.3 UV/Vis Spektroskopie

Die UV/Vis Spektren des Cu(I)- sowie des Cu(II)-Komplexes in Acetonitril sind in Abb. III.4 dargestellt.

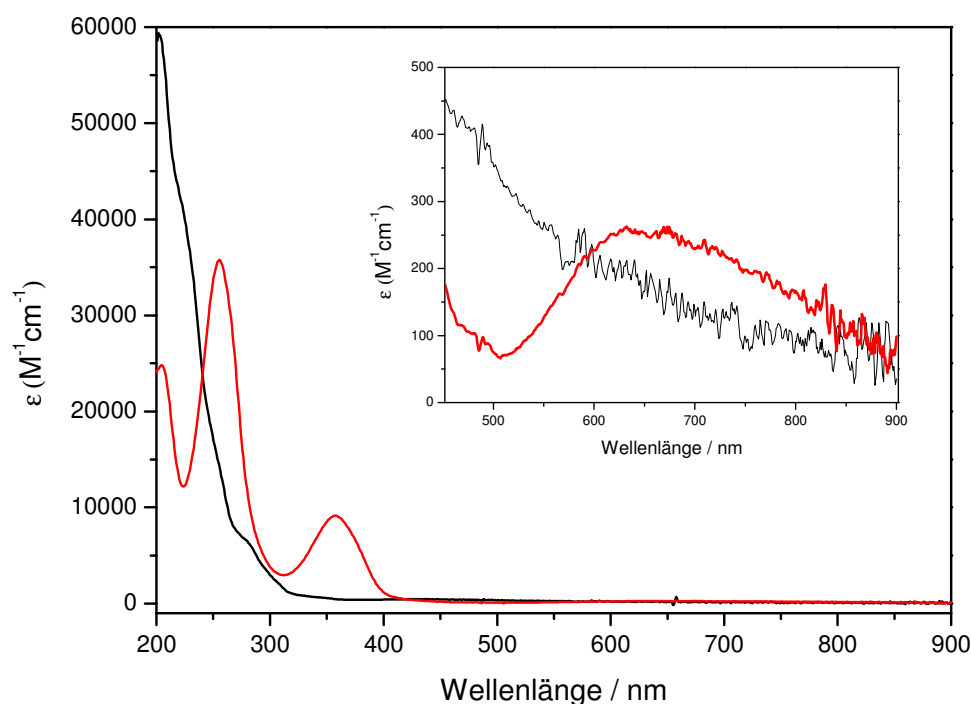


Abb. III.4: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ (rot) in Acetonitril.

Im Spektrum des Oxygenierungsproduktes zeigen sich zwei intensive Banden in der Region 200-300 nm sowie eine Bande bei 357 nm ($\epsilon = 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die während der Oxygenierung entsteht. Das Spektrum des Cu(I)-Komplexes zeigt nur einen Anstieg unterhalb von 300 nm mit einigen Schultern. Die 357 nm Bande ist daher die deutlichste UV/Vis-spektroskopische Signatur des oxygenierten Cu(II)-Komplexes und kann einem Charge Transfer Übergang vom Cu(II)-Zentrum zum hydroxylierten bis(imin)-Liganden zugeordnet werden.^[51] Bei höheren Konzentrationen kann außerdem eine weitere breite Bande bei ca. 663 nm detektiert

werden, die einem d-d-Übergang des quadratisch-planaren Cu(II) Zentrums entspricht.

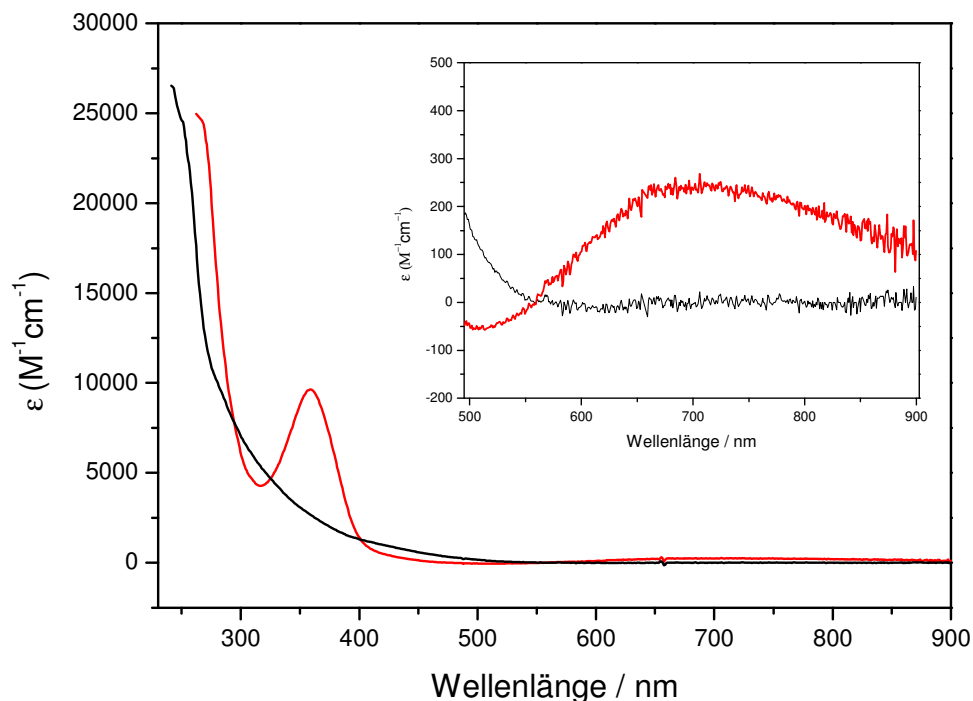


Abb. III.5: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu(II)}_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ (rot) in Methanol.

Da die Oxygenierung in Acetonitril nur langsam abläuft (s.u.), wurde zudem Methanol als Lösungsmittel verwendet. Abbildung III.5 zeigt die UV/Vis-Spektren des Cu(I)- und des Cu(II)-Komplexes in Methanol; das Spektrum des Oxygenierungsproduktes wurde nach Einleiten von Sauerstoff aufgenommen. Wie beim Spektrum in Acetonitril kann eine Bande bei 360 nm, sowie eine schwächere d-d-Bande bei 700 nm beobachtet werden.

III.4 Schwingungsspektroskopie

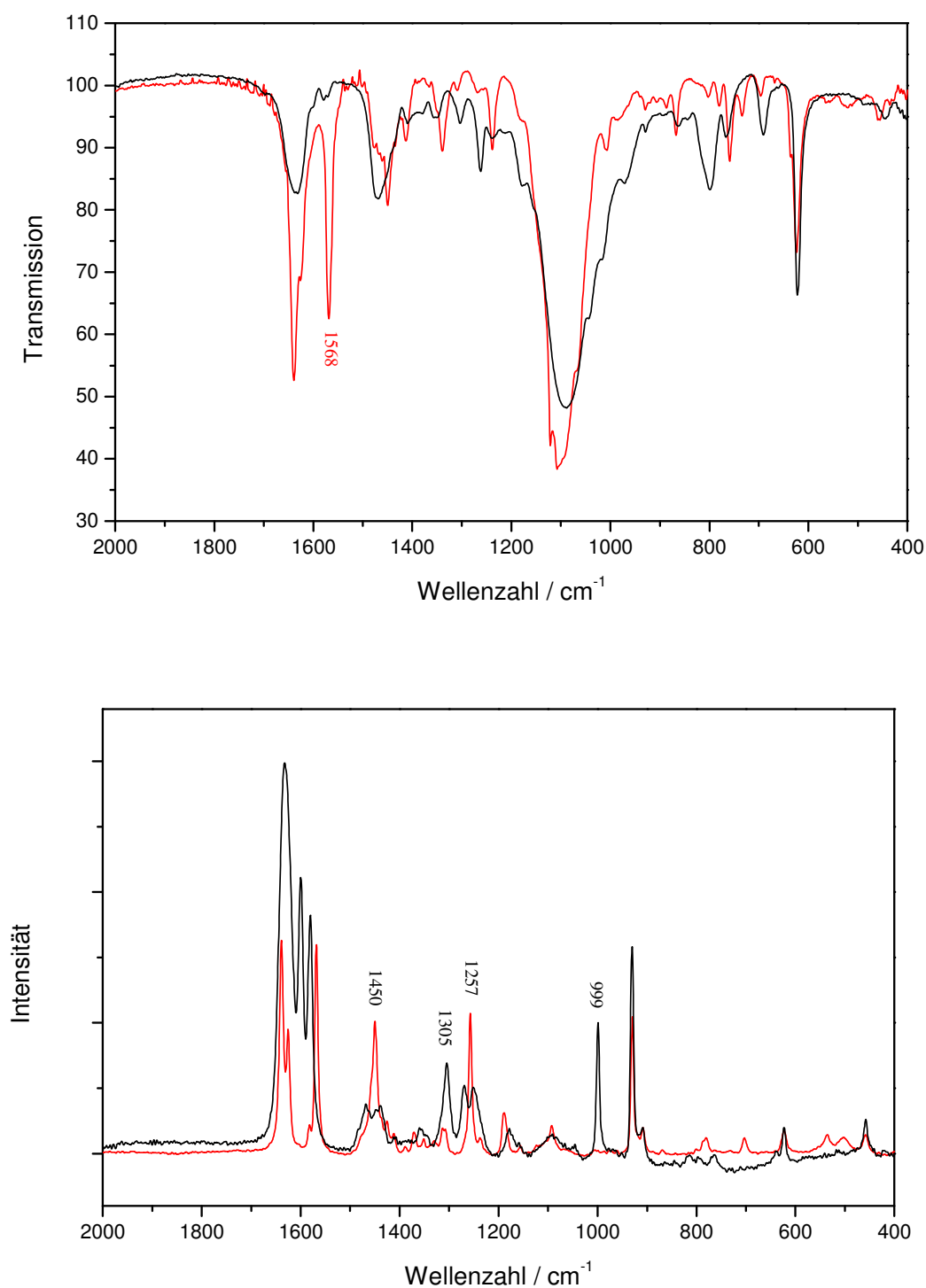


Abb. III.6: IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ (rot).

In Abbildung III.6 sind die Infrarot- und Raman-Spektren des Cu(I)-DAPA sowie des Oxygenierungsproduktes Cu(II)-DAPA-OH dargestellt. Die Spektren wurden von festen Proben bei Raumtemperatur aufgenommen. Des Weiteren wurden die Schwingungsspektren des ^{18}O -Isotopomers untersucht, das durch Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit $^{18}\text{O}_2$ dargestellt wurde. Die Zuordnung der Banden wurde durch ein berechnetes IR-Spektrum auf bs-BP86/SVP-Level unterstützt, das sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zeigt (Abbildung III.7).

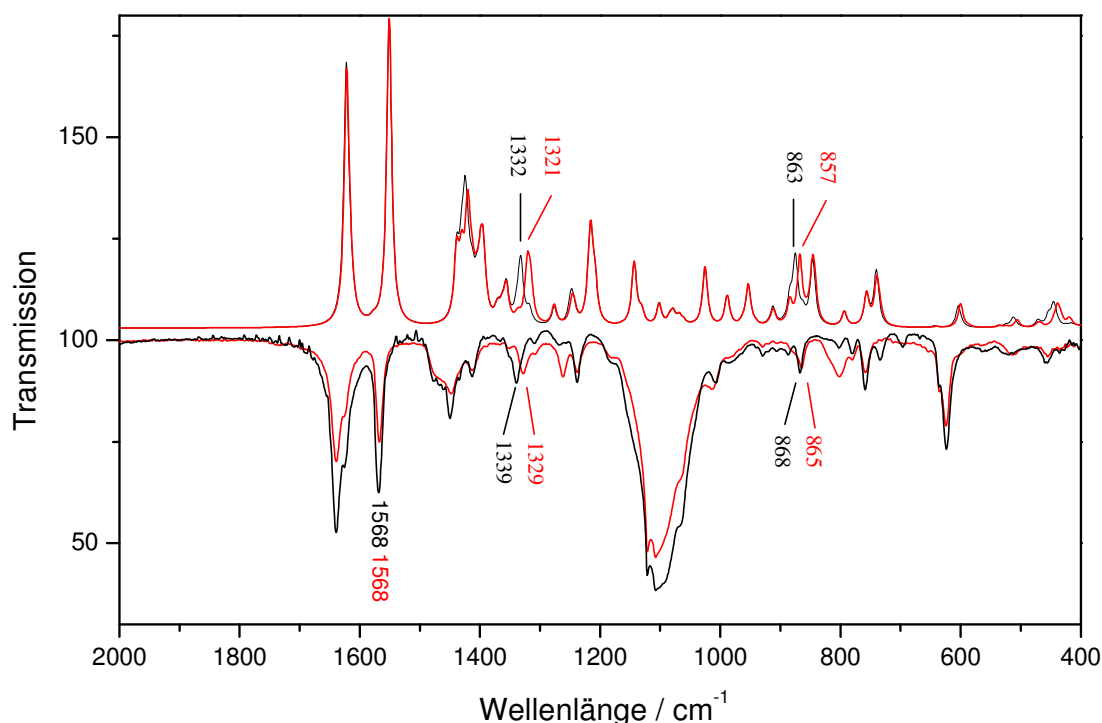


Abb. III.7: Vergleich der berechneten (oben) und experimentellen (unten) IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ umgesetzt mit $^{16}\text{O}_2$ (schwarz) und $^{18}\text{O}_2$ (rot).

Im Widerspruch zu anfänglichen Vermutungen ermöglicht ^{18}O -Substitution nicht die Identifikation einer einzelnen Bande als $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung. Die detaillierte Analyse des berechneten Spektrums zeigt, dass es mehrere Normalmoden mit unterschiedlichen $\nu(\text{CO})$ -Anteilen gibt. In Abbildung III.8 sind die Moden mit den größten $\nu(\text{CO})$ -Anteilen dargestellt.

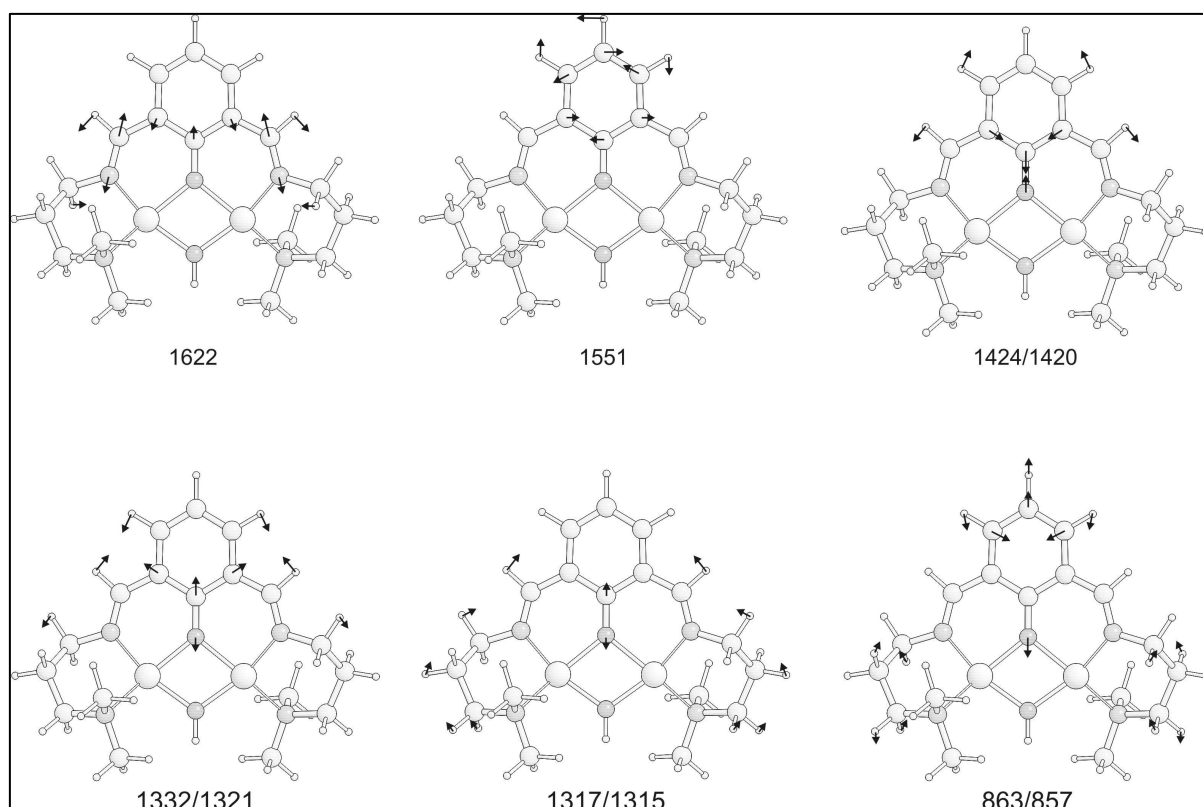


Abb. III.8: Normalmoden mit significantem $\nu(\text{C-O})$ -Anteil.

Die IR- und Raman-Spektren des Cu(I)- und Cu(II)-Komplexes zeigen ein intensives Signal bei 1630 cm^{-1} , das mit einer Normalmode des berechneten Spektrums korreliert, die hauptsächlich Streckschwingungsanteil der *imin*-C=N Bindung aufweist. Diese Bande zeigt außerdem eine Schulter aufgrund der antisymmetrischen Schwingung (berechnet bei 1612 cm^{-1}) mit kleinerer Intensität. Nach Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes erscheint eine intensive Bande bei 1568 cm^{-1} . Dieser Befund deckt sich mit dem berechneten Spektrum, in dem eine Bande bei 1551 cm^{-1} gefunden wird, die einer asymmetrischen Ringdeformation im Kupfer(II)-Komplex zugeschrieben wird. Wie mit Hilfe der ^{18}O -Substitution (Abb. III.7) und anhand der Rechnung gezeigt wird, enthält diese Bande keinen C-O-Streckschwingungsanteil, wie früher von Mandal und Nag vermutet.^[57, 58]

Eine Reihe von Banden zwischen 1443 und 1394 cm^{-1} kann auf C-H-Streck- und Biegeschwingungen zurückgeführt werden. Eine von ihnen (bei 1424 cm^{-1}), die durch Oxygenierung auf 1420 cm^{-1} shiftet, enthält $\nu(\text{CO})$ -Anteil. Im experimentellen Spektrum liegt diese Bande bei 1450 cm^{-1} (Abbildung III.7), zeigt aber keinen

signifikanten Isotopenshift. Eine andere Bande bei 1357 cm^{-1} im Spektrum des Cu(I)-Komplexes shiftet allerdings zu 1339 cm^{-1} im Spektrum des Oxygenierungsprodukts. Ein Vergleich der ^{16}O - und ^{18}O -isotopierten Komplexe (Abbildung III.7) zeigt einen signifikanten Isotopenshift dieser Mode von 1339 cm^{-1} im ^{16}O -Komplex auf 1329 cm^{-1} im ^{18}O -Produkt. Ein fast identischer Isotopenshift (11 cm^{-1}) wird im berechneten Spektrum gefunden (das Signal bei 1332 cm^{-1} shiftet zu 1321 cm^{-1}). Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Befund, dass diese Bande einen hohen $\nu(\text{CO})$ -Anteil hat (Abbildung III.8).

Bei tieferer Energie findet sich eine Bande bei 866 cm^{-1} , die im isotopensubstituierten Komplex bei 861 cm^{-1} liegt. Die Rechnung bestätigt dieses Ergebnis; hier liegt die Bande bei 863 cm^{-1} und shiftet zu 857 cm^{-1} . Auch diese Schwingung hat signifikanten CO-Anteil (Abb. III.8).

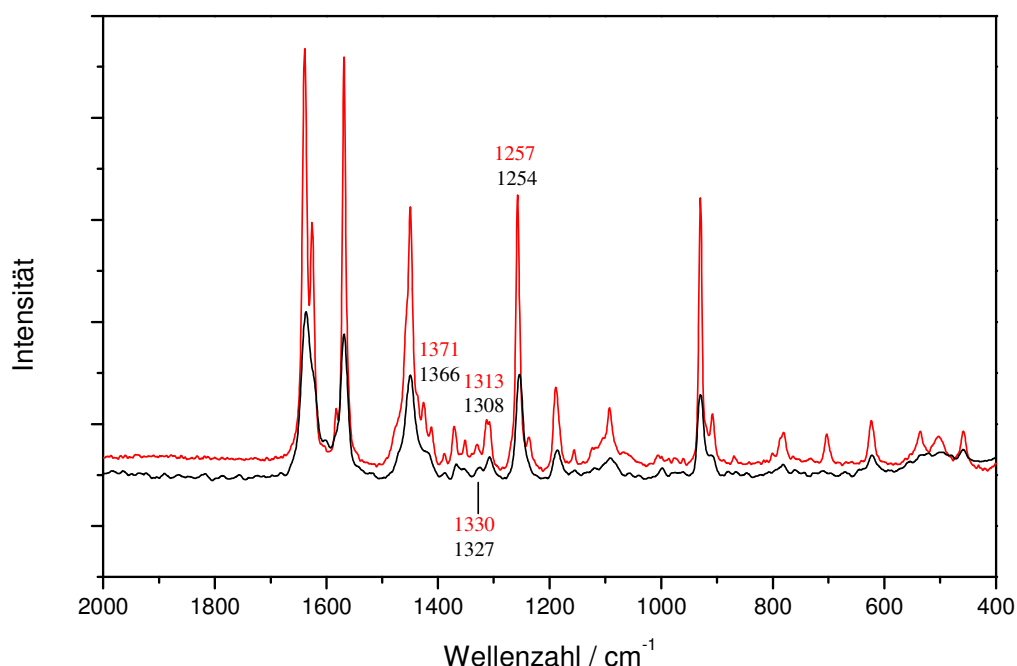


Abb. III.9: Vergleich der FT-Raman Spektren von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DAPA-O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ umgesetzt mit $^{16}\text{O}_2$ (schwarz) und $^{18}\text{O}_2$ (rot).

Die FT-Raman-Spektren (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$) der mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ oxygenierten Kupfer-Komplexe sind in Abbildung III.9 verglichen. Ein Vergleich der

Raman-Spektren der beiden isotopomeren Cu(II)-Komplexe deckt nur sehr kleine Isotopenshifts auf. Nach der Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes tauchen zwei intensive neue Peaks bei 1450 und 1257 cm^{-1} auf, einzig letztere hat kleinen $\nu(\text{CO})$ -Anteil. In der Region um 1250 bis 1280 cm^{-1} , wo normalerweise die Phenolat-CO-Streckschwingung zu finden ist,^[1, 59] gibt es einen intensiven Peak, der von 1257 cm^{-1} nach 1254 cm^{-1} shiftet. DFT-Rechnungen zeigen in der Tat, dass die zugehörige Schwingung kleinen CO-Anteil hat (die Bande bei 1249 cm^{-1} im berechneten Spektrum shiftet auf 1247 cm^{-1}).

Drei weniger intensive Peaks mit kleinem Isotopenshift liegen bei 1313 cm^{-1} (shift auf 1308 cm^{-1}) 1330 cm^{-1} (shift auf 1327 cm^{-1}) und 1371 cm^{-1} (shift auf 1366 cm^{-1}). Der energetisch niedrigste könnte mit dem berechneten Peak bei 1317 cm^{-1} korrespondieren, der auf 1315 cm^{-1} shiftet.

Es wurde außerdem untersucht, ob die Reaktion eines Kupfer(II)-Salzes mit dem DAPA-Liganden, also die Bildung des Kupfer(II)-Komplexes ohne Sauerstoff und den Weg über die Cu(I)-Vorstufe andere Schwingungsspektren liefert. Der so gebildete Kupfer(II)-Komplex sollte keine Phenoxo-Verbrückung aufweisen und daher sollten auch die entsprechenden Banden mit $\nu(\text{C-O})$ -Beteiligung nicht vorhanden sein. In Abbildung III.10 und III.11 wird das Raman Spektrum des Cu(II)-DAPA-Komplexes, der direkt aus Cu(II)-Perchlorat und dem Liganden hergestellt wurde, verglichen mit dem hydroxylierten Cu(II)-Komplex (III.10) und dem Cu(I)-Komplex (III.11). Es zeigt sich, dass sowohl die Bande bei 1257 cm^{-1} , die auch laut Rechnungen $\nu(\text{C-O})$ -Anteil hat, als auch die Bande bei 1450 cm^{-1} im nicht-hydroxylierten Cu(II)-Komplex nicht auftauchen. Außerdem ist in Abbildung III.10 zu erkennen, dass das Raman-Spektrum des nicht-hydroxylierten Cu(II)-Komplexes dem Raman-Spektrum des Cu(I)-Komplexes sehr ähnlich ist. Beide weisen eine Bande bei 1272 cm^{-1} und zwei kleinere bei 1442 bzw. 1471 cm^{-1} auf.

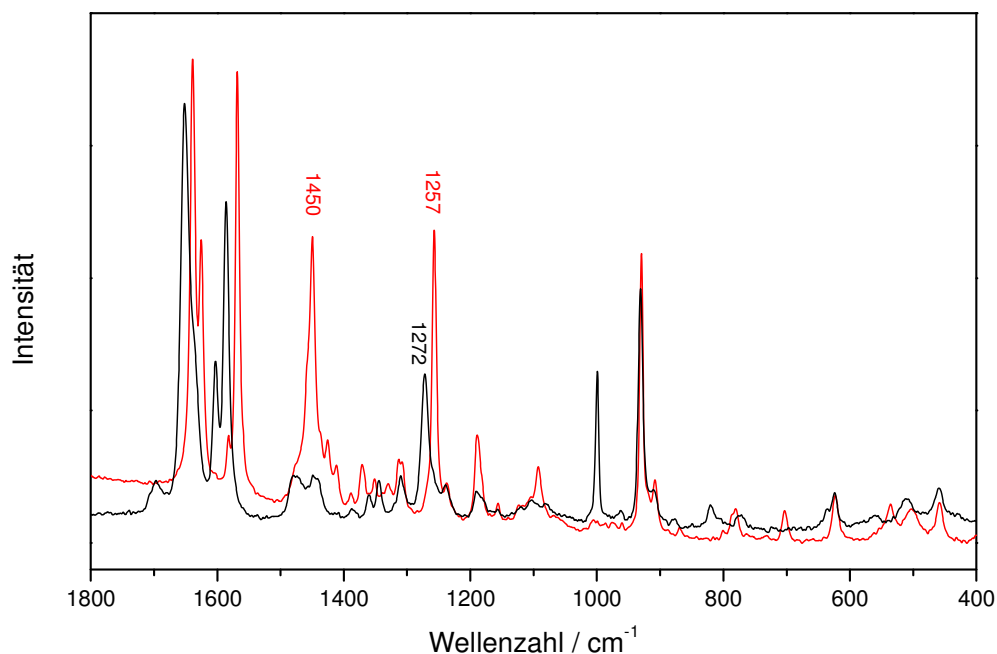


Abb. III.10: Vergleich der Raman-Spektren des DAPA-Cu(II)-Komplexes aus der Reaktion des Liganden mit Cu(II)(ClO₄)₂ (schwarz) und nach Umsetzung des Cu(I)-DAPA-Komplexes mit Sauerstoff (rot).

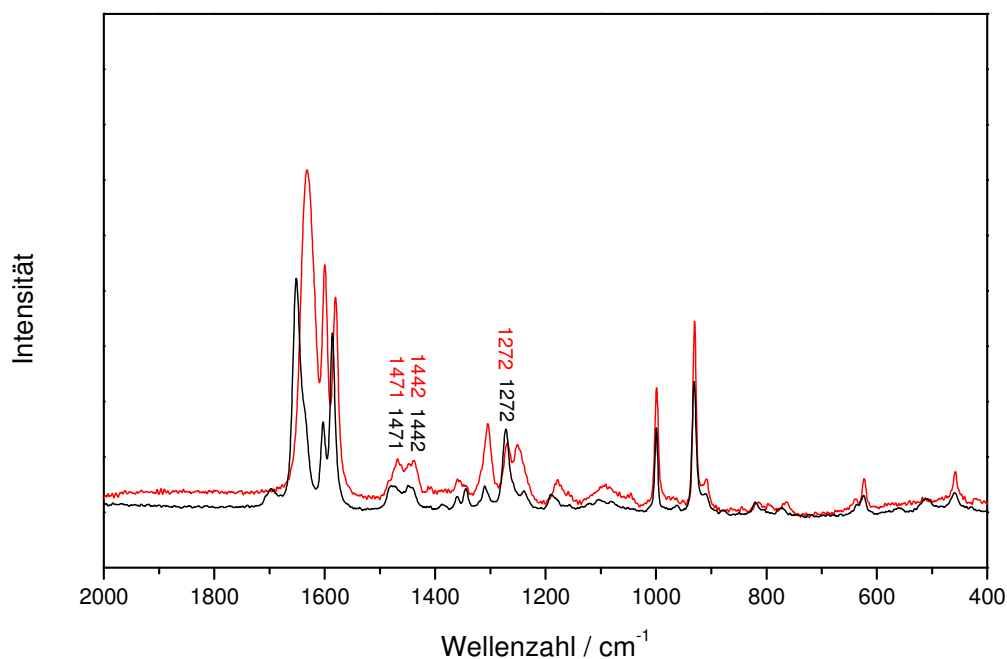


Abb. III.11: Vergleich der Raman-Spektren des Cu(I)-DAPA-Komplexes (rot) und des DAPA-Cu(II)-Komplexes aus der Reaktion des Liganden mit Cu(II)(ClO₄)₂ (schwarz).

Die IR-Spektren wurden auf die gleiche Weise analysiert. In Abbildung III.12 und III.13 wird das IR-Spektrum des Cu(II)-DAPA-Komplexes, der direkt aus Cu(II)-Perchlorat und dem Liganden hergestellt wurde, verglichen mit dem hydroxylierten Cu(II)-Komplex (III.12) und dem Cu(I)-Komplex (III.13). Es ist zu erkennen, dass die Bande bei 1568 cm^{-1} im Spektrum des un-hydroxylierten Cu(II)-Komplexes nicht auftaucht und die Bande bei 1239 cm^{-1} nur schwach ausgeprägt ist. Diese beiden Banden sind signifikant für den hydroxylierten Cu(II)-DAPA-Komplex. Insgesamt ist das IR-Spektrum des unhydroxylierten Cu(II)-Komplexes dem des Cu(I)-Komplexes sehr ähnlich.

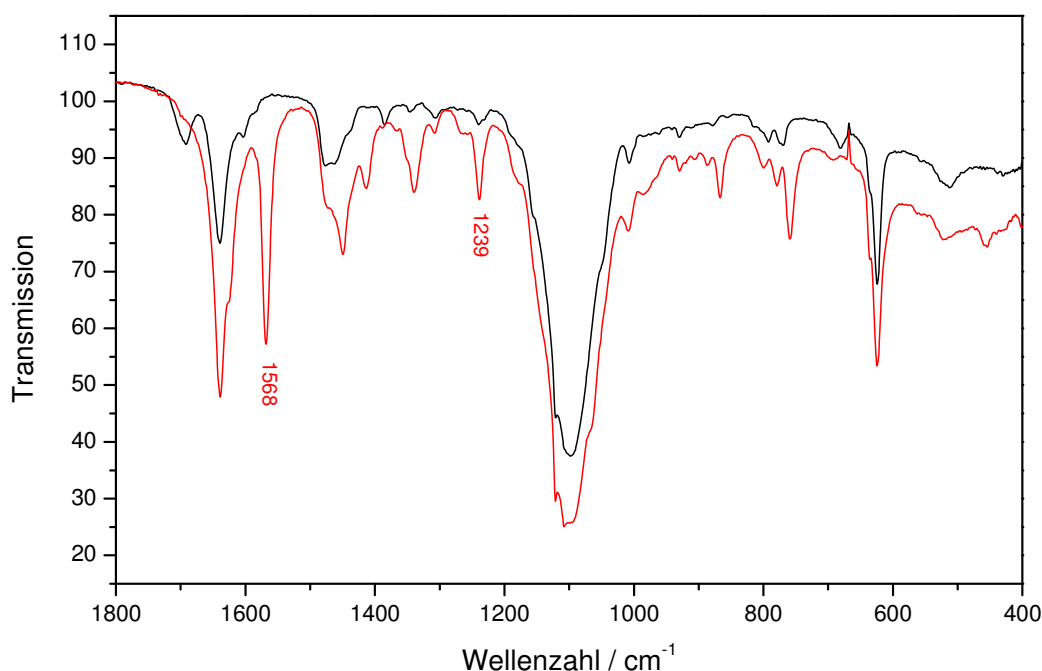


Abb. III.12: Vergleich der IR-Spektren des DAPA-Cu(II)-Komplexes aus der Reaktion des Liganden mit Cu(II)(ClO₄)₂ (schwarz) und nach Umsetzung des Cu(I)-DAPA-Komplexes mit Sauerstoff (rot).

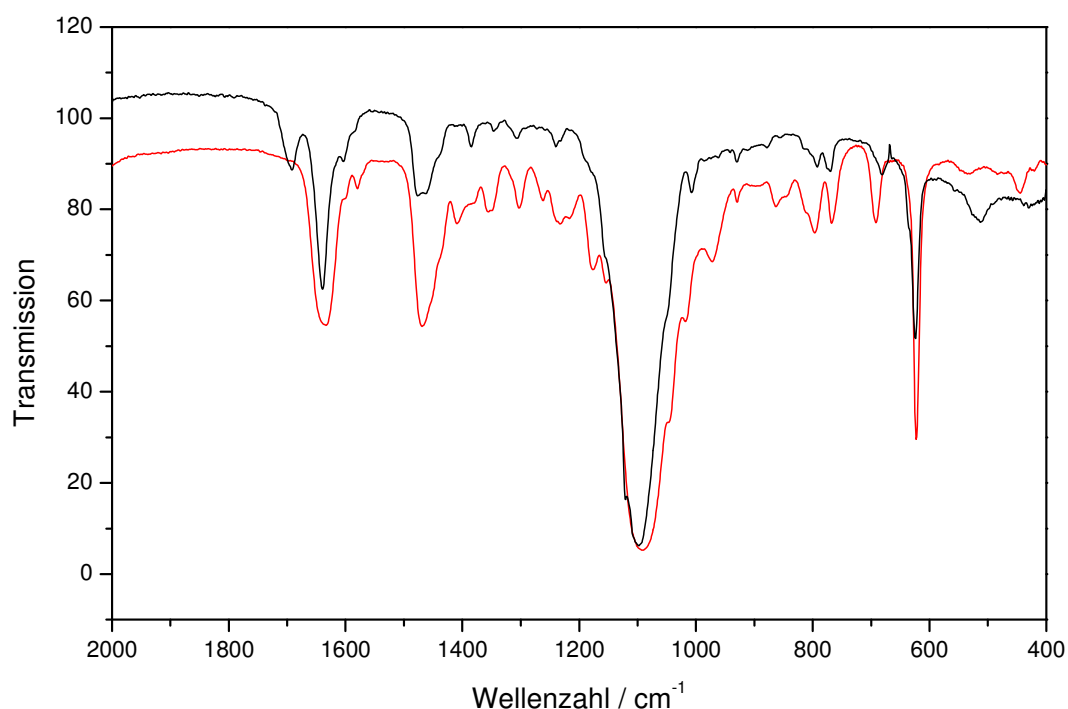


Abb. III.13: Vergleich der IR-Spektren des Cu(I)-DAPA-Komplexes (rot) und des DAPA-Cu(II)-Komplexes aus der Reaktion des Liganden mit $\text{Cu(II)(ClO}_4)_2$ (schwarz).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es nur eine Schwingung mit starkem Isotopenshift (10 cm^{-1}) gibt, die bei 1339 cm^{-1} liegt (berechnet bei 1332 cm^{-1}) und hauptsächlich IR-Aktivität aufweist. Diese Schwingung hat den markantesten CO-Streckschwingungsanteil im untersuchten Spektralbereich, was auch durch theoretische Rechnungen bestätigt werden konnte. Einige weitere Schwingungen zeigen erkennbare Isotopenshifts von -3 bis -5 cm^{-1} .

III.5 Kinetik

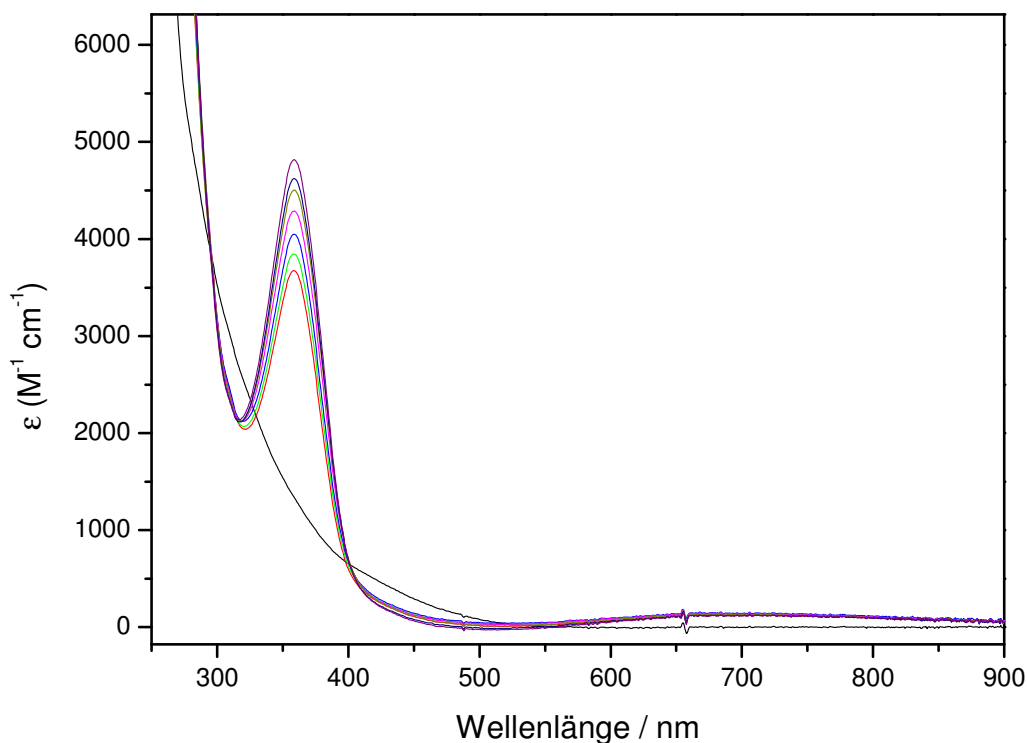
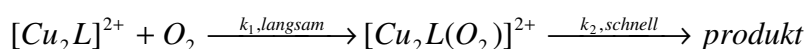


Abb. III.14: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ bei Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol

Abbildung III.14 zeigt die Veränderung des UV/Vis-Spektrums des Cu(I)-DAPA-Komplexes während der Reaktion mit Sauerstoff in Methanol. Man beobachtet ein Anwachsen der Bande bei 358 nm. Nach 6 bis 10 Sekunden ist die Reaktion abgeschlossen. Es konnte – auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen von -78°C – kein Peroxoaddukt detektiert werden, wie es z.B. Karlin et al. über $[\text{Cu}_2(\text{XYL})]$ berichtet haben.^[1, 44, 60] Wahrscheinlich ist das die Folge aus einer geschwindigkeitsbestimmenden Bildung eines reaktiven Intermediats und einer deutlich schnelleren Folgereaktion nach der allgemeinen Gleichung:



Die Hydroxylierung wurde auch in Acetonitril durchgeführt, wobei eine deutlich langsamere Reaktion beobachtet wurde. Die Oxygenierungsreaktion in Acetonitril

dauert länger als 12 Stunden. Diese Beobachtung erklärt sich dadurch, dass Acetonitril sehr stark an die Cu(I)-Zentren koordiniert und vom Sauerstoff vor der eigentlichen Hydroxylierung verdrängt werden muss. Das Ablösen der Acetonitril Liganden vom Cu(I) wird natürlich stark behindert, wenn die Reaktion in eben diesem Lösungsmittel abläuft. Wenn andererseits die Reaktion in Methanol abläuft, werden die Acetonitril Liganden schon vor der Bindung von O₂ ausgetauscht.

DFT-Rechnungen zu der untersuchten Hydroxylierung ergaben mehrere thermisch zugängliche Reaktionswege von einem $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Addukt zum hydroxylierten Endprodukt (siehe Kapitel III.6). In all diesen Wegen muss es zu einer Protonenübertragung kommen, was sich in einem primären kinetischen Isotopeneffekt im deuterierten Ligand widerspiegeln sollte. Diese theoretischen Vorhersagen sollten experimentell überprüft werden. Aus diesem Grund wurden weitere kinetische Untersuchungen mit einem deuterierten DAPA-Liganden vorgenommen.

Es wurde erwartet, dass die Isotopensubstitution die Reaktionsrate im Falle eines geschwindigkeitsbestimmenden Protonentransfer-Schrittes herabsetzt oder diese unverändert bleibt, wenn solch ein Schritt nicht auftritt.^[61] Läuft die Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit Sauerstoff in Methanol ab, bleibt die Rate in der Tat unverändert, was die Abwesenheit eines signifikanten KIE anzeigt (siehe Abbildung III.15).

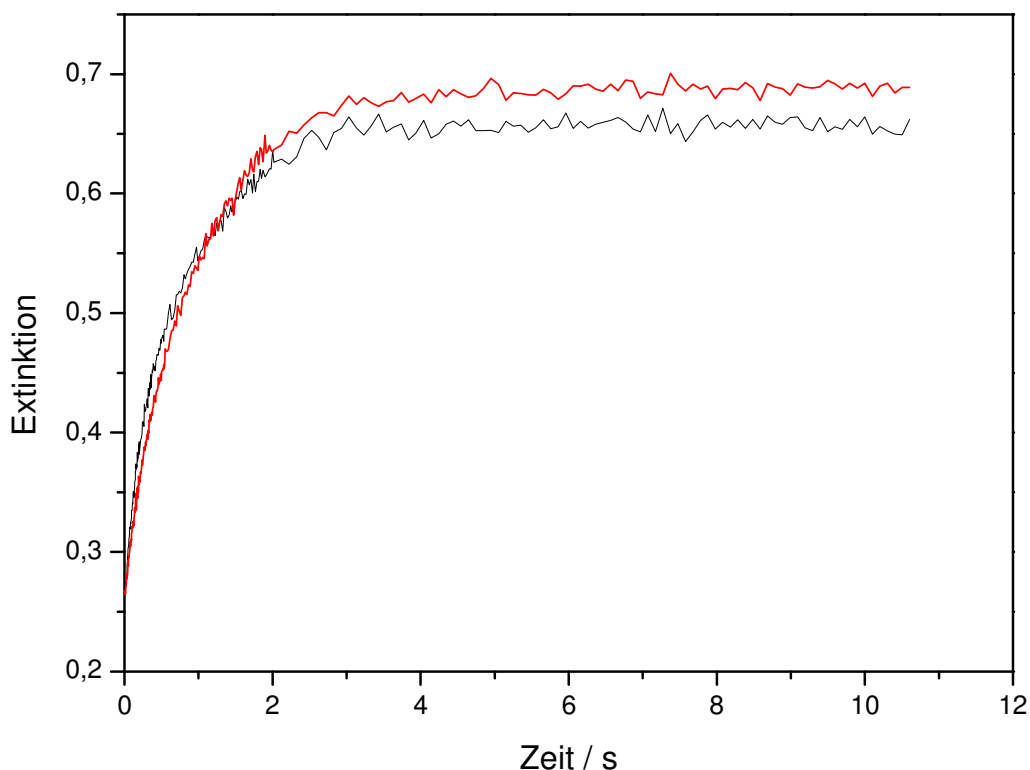


Abb. III.15: Änderung der Absorbanz bei 358 nm im UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA-d}_6)](\text{ClO}_4)_2$ (rot) bei Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol.

Wird auf der anderen Seite in Acetonitril oxygeniert, ist die Reaktion des deuterierten Komplexes ca. 2,6 mal schneller als die Hydroxylierung des undeuterierten Komplexes (Abbildung III.16).

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich die Wahl des Gegenions auf die Geschwindigkeit der Reaktion auswirkt. Es wurde erwartet, dass ein nicht-kordinierendes Gegenion, wie Tetraphenylborat (BPh_4), die Reaktion gegenüber einem koordinierenden Gegenion, wie Perchlorat, verlangsamt. Mit diesem Hintergrund wurde der Tetraphenylborat-Kupfer(I)-Komplex des DAPA Systems durch Umsalzen des Perchlorat-Komplexes mit Kaliumtetraphenylborat synthetisiert.

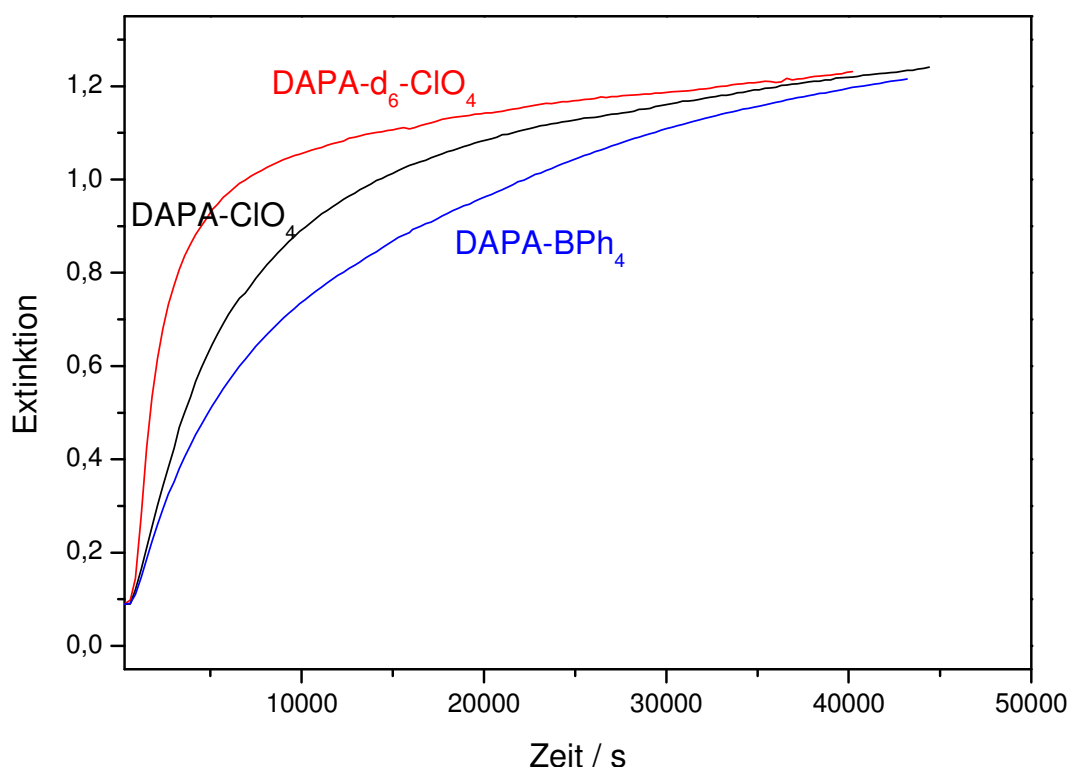


Abb. III.16: Änderung der Absorbanz bei 358 nm im UV/Vis-Spektrum des DAPA-Systems mit unterschiedlichen Gegenionen und des deuterierten DAPA-Systems bei Umsetzung mit Sauerstoff in Acetonitril.

Abbildung III.17 zeigt die Schwingungsspektren der beiden Systeme. Es ist deutlich zu erkennen, dass die markante Perchlorat-Bande bei ca. 1100 cm^{-1} im Tetraphenylborat-Komplex nicht mehr zu erkennen ist.

In der Tat konnte beobachtet werden, dass die Hydroxylierungsreaktion des Cu(I)-DAPA-BPh₄ in Acetonitril signifikant langsamer abläuft, als die Reaktion des Cu(I)-DAPA-ClO₄ (Abbildung III.16). Dieses Ergebnis deutet sehr wohl darauf hin, dass es einen geschwindigkeitsbestimmenden Protonentransfer-Schritt gibt, der jedoch mit dem Gegenion Perchlorat nicht messbar ist.

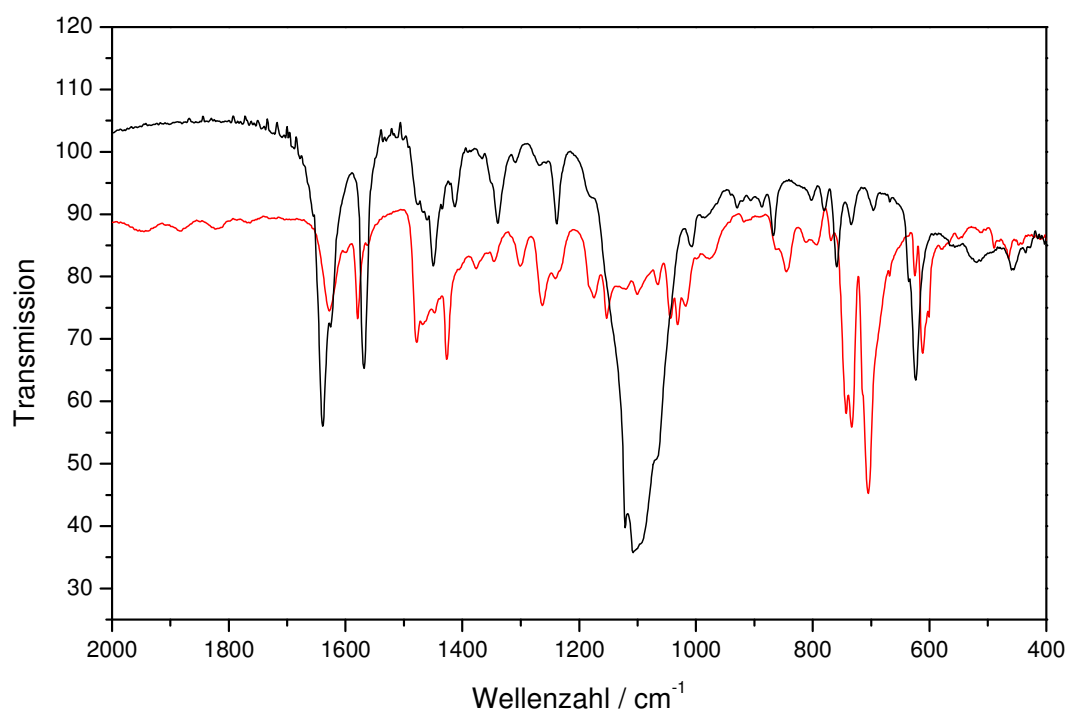


Abb. III.17: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DAPA})](\text{BPh}_4)_2$ (rot).

Ein Protonentransfer, der die Geschwindigkeit der Hydroxylierungsreaktion maßgeblich bestimmt, wie aus DFT-Rechnungen hervorgeht (siehe Kapitel III.6), sollte auch durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Zur Überprüfung dieser Theorie wurde die Hydroxylierungskinetik in einem aprotischen Lösungsmittel verfolgt, das nicht an die Kupfer-Zentren koordiniert. Dichlormethan erschien hierzu geeignet. In Abbildung III.18 ist die Änderung der Absorbanz bei 358 nm während der Reaktion von Cu(I)-DAPA-Perchlorat bzw. Cu(I)-DAPA-Tetraphenylborat mit Sauerstoff in Dichlormethan dargestellt.

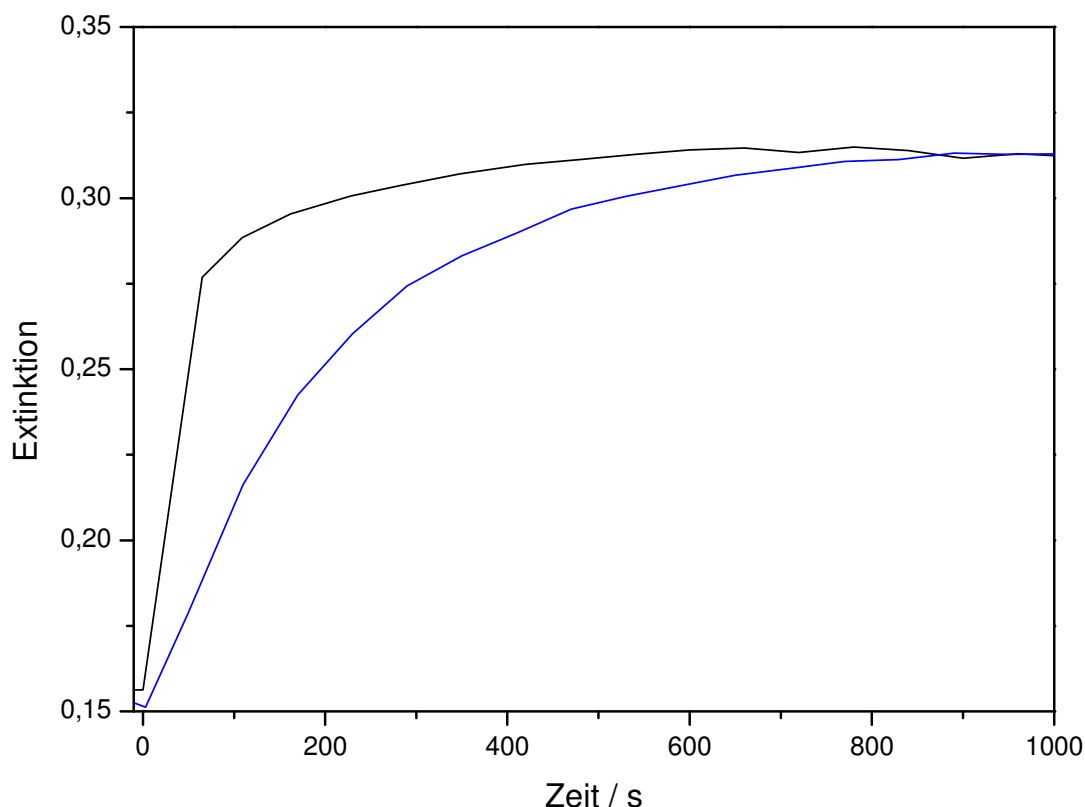


Abb. III.18: Änderung der Absorbanz bei 358 nm im UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu(I)}_2(\text{DAPA})](\text{BPh}_4)_2$ (blau) bei Umsetzung mit Sauerstoff in Dichlormethan.

Im Vergleich zum Verlauf der Reaktion in Methanol (Vgl. Abbildung III.15) ist festzustellen, dass die Reaktion in Dichlormethan deutlich langsamer abläuft. Während die Hydroxylierung in Methanol nach ca. 4 Sekunden beendet ist, dauert sie in Dichlormethan ca. 600 Sekunden im Falle des Perchlorat-Komplexes und ca. 900 Sekunden im Falle des Tetraphenylborat-Komplexes. Das Lösungsmittel hat also wie erwartet einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der Hydroxylierungsreaktion. Im protischen Methanol wird ein Protonentransfer stark begünstigt, was die Reaktion erheblich beschleunigt. Die deutlich langsamere Reaktion in Acetonitril ist mit der starken Koordination von Acetonitril an Cu(I) zu erklären (siehe oben).

Des Weiteren ist aus Abbildung III.18 zu erkennen, dass die Hydroxylierungsrate kleiner ist, wenn ein nicht-koordinierendes Gegenion (hier: Tetraphenylborat) verwendet wird, als wenn ein koordinierendes Gegenion (wie Perchlorat) verwendet wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen der Höhe der Energiebarrieren verschiedener Übergangszustände mit oder ohne Einbeziehung von Perchlorat-Anionen in die Berechnung (siehe Kapitel III.6).

Das Fehlen eines primären KIE beim ClO_4 -Komplex in Methanol bestätigt die oben aufgestellte These, dass der Einfluss einer H/D-Substitution mit koordinierendem Gegenion nicht messbar ist. Die Beobachtung eines inversen Deuterium-Effekts in Acetonitril steht nicht im Einklang mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Protonenübertragungsschrittes nach Bildung des σ -Komplexes. Der inverse KIE wird vielmehr dem Teil des Reaktionsweges vor Bildung des σ -Komplexes zugeschrieben, genauer: der Bindung des Sauerstoffs. Aufgrund der Planarität des Komplexes ist die O-O-Achse auf die C-H-Bindung des aromatischen Rings gerichtet. Die Bindung des Sauerstoffs ist daher durch die C-H-Schwingung des H-Atoms am C_2 Atom des Phenylspacers gehindert. Da die C-D-Amplitude wesentlich kleiner ist als die C-H-Amplitude, kann O_2 schneller im deuterierten Komplex gebunden werden als im undeuterierten.

Da die Bindung des Sauerstoffs auch in Methanol der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sollte der inverse Deuterium-Effekt prinzipiell auch in Methanol zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall und kann damit erklärt werden, dass Methanol wesentlich schwächer an die Kupferzentren koordiniert als Acetonitril und daher die sterische Blockierung im Übergangszustand und damit den Einfluss der C-H-Schwingung auf die O_2 -Bindung reduziert.

III.6 Diskussion der Reaktionswege aus DFT-Rechnungen

Um genauere Aussagen über den Reaktionsweg treffen zu können, wurden in Kooperation mit Professor Max Holthausen aus Frankfurt a.M. dichtefunktionaltheoretische (DFT) Rechnungen angestellt. Im verwendeten Programm ORCA wurde das B3LYP/G Funktional (UBP86 zur Berechnung der Schwingungsspektren) und der Basis Satz SVP verwendet. Lösungseffekte wurden durch Verwendung des COSMO Kontinuum-Models berücksichtigt (Dielektrizitätskonstante von Acetonitril bei Raumtemperatur $\epsilon = 36.6$) und die Methylgruppen wurden durch Wasserstoffatome ersetzt. Bei den Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass alle Elementarschritte auf einer Singulett-Grundzustands Energiepotentialfläche stattfinden, d.h. es wurde angenommen, dass die Spin-Ausrichtung nach der Bindung des Sauerstoffs im ersten Schritt bei Bildung des Peroxo-Komplexes abläuft. Dieser Schritt, in dem auch die Acetonitril-Liganden ausgetauscht werden, wurde nicht untersucht. Den antiferromagnetisch gekoppelten Singulett-Zuständen wurde durch spin-unrestricted broken-symmetry Rechnungen Sorge getragen. Für weitergehende Informationen zu Methode und Voraussetzungen siehe Sander et al.^[62]

Abbildung III.19 zeigt die möglichen Reaktionswege ausgehend vom Peroxo-Komplex **1** zum μ -Phenolato- μ -Hydroxo-Produkt **3**. Erstaunlicherweise konnte kein bis(μ -oxo)-Intermediat für dieses Ligandsystem lokalisiert werden, obwohl diese Spezies für gewöhnlich bei bidentaten N-Donoren an Cu_2O_2 -Zentren stabiler ist.^[63-68] Der O-O-Bindungsbruch über Übergangszustand 1 (**TS1**) geht einher mit der C-O-Bindungsbildung und ist verbunden mit einer Barriere von 18.3 kcal/mol. Der entstehende σ -Komplex **2** kann auf drei verschiedenen Wegen abreagieren. Der einfachste Weg ist die direkte stark exergone Bildung des Endprodukts **3** ($\Delta G_R = -93.4$ kcal/mol) über **TS2** durch Abstraktion des H-Atoms an C₂ durch das μ -oxo-Atom. Die Bildung des Produkts auf diese Weise erscheint plausibel, da die

Barriere **TS2** von 16.3 kcal/mol thermisch leicht überwunden werden sollte, da der vorher überwundene **TS1** 2 kcal/mol höher liegt.

Nun ist es allerdings so, dass das Intermediat **2** fast barriereelos ($\Delta G^\ddagger = 3.9$ kcal/mol via **TS3**) durch einen 1,2-H-Atom-shift in das thermodynamisch stabilere Dienon **4** übergehen kann ($\Delta G_R = -24.1$ kcal/mol). Das bedeutet, dass das gebildete σ -Intermediat **2** sofort komplett in das Dienon **4** übergehen wird und nicht über **TS2** zum Endprodukt reagiert. Das Dienon **4** andererseits wird nicht direkt in das noch 10 kcal/mol energieärmere phenolische Intermediat **5** übergehen, da die Aktivierungsbarriere über **TS4** mit 51.4 kcal/mol zu hoch ist.

Der dritte Weg, auf dem Intermediat **2** zu **5** abreagieren könnte, läuft über **TS5**. Dieser Weg hat allerdings die höchste Aktivierungsbarriere von allen ($\Delta G^\ddagger = 19.8$ kcal/mol), weswegen das phenolische Intermediat **5** im gesamten Reaktionsweg keine Rolle spielen sollte.

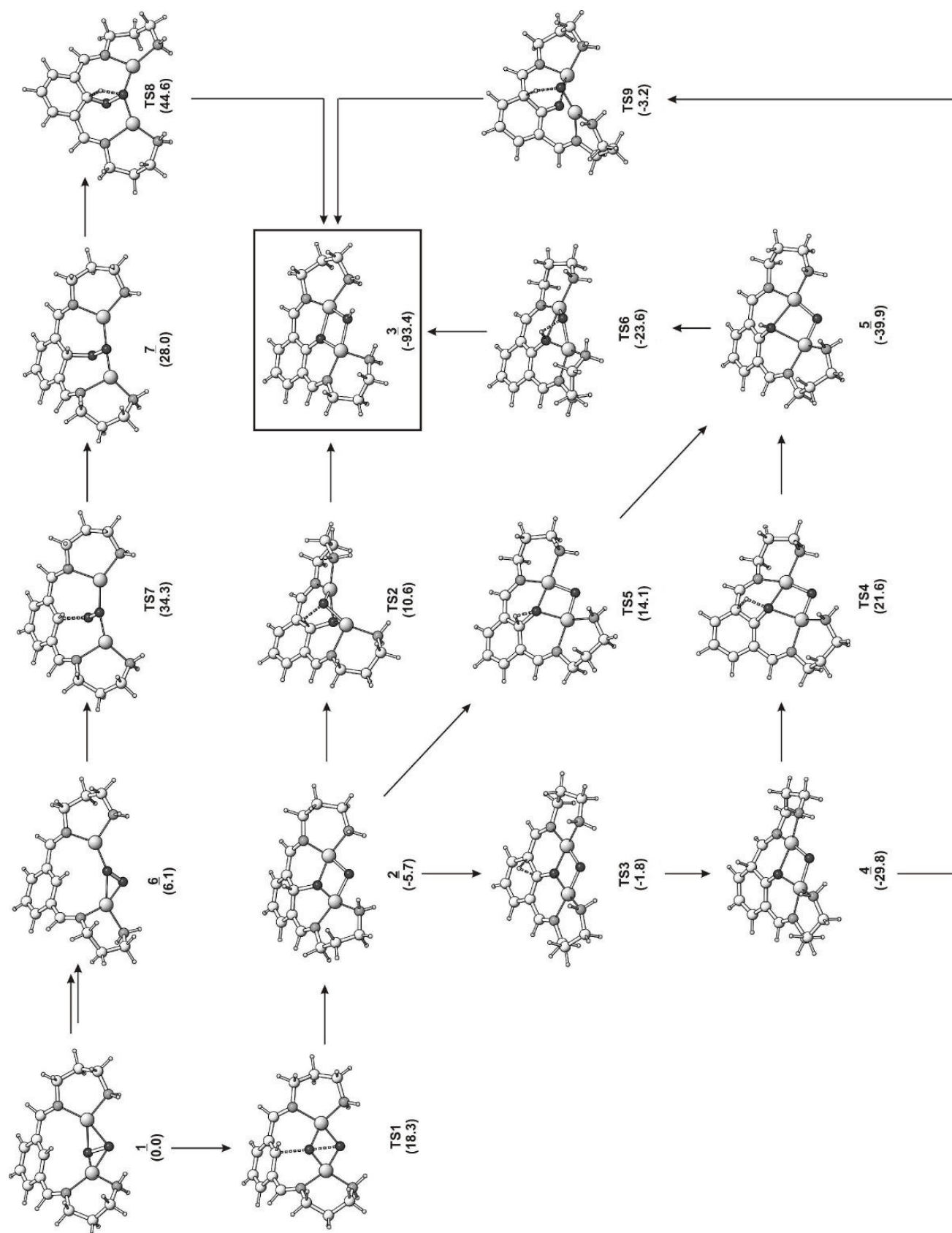


Abb. III.19: Reaktionswege der Hydroxylierungsreaktion des DAPA-Systems ausgehend vom $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex mit Energien aller Intermediate und Übergangszustände (UB3LYP/TZVP+COSMO//UB3LYP/SVP+COSMO Ergebnisse)

Äquivalent zu **TS2** gibt es einen Reaktionsweg vom Dienon zum Endprodukt **3**, der über **TS9** führt und auch einem direkten Protonentransfer auf das verbrückende μ -oxo-Atom entspricht. Dieser Schritt ist mit einer Barriere von 26.6 kcal/mol der wahrscheinlichste, um das Endprodukt **3** zu bilden. Dennoch sind alle Barrieren um das Dienon (Rückreaktion zu **2** über **TS3** mit $\Delta G^\ddagger = 28.0$ kcal/mol, Phenol-Bildung **5** über **TS4** mit $\Delta G^\ddagger = 51.4$ kcal/mol und Bildung des Endprodukts **3** über **TS9** mit $\Delta G^\ddagger = 26.6$ kcal/mol) hoch genug, um den Zerfall des Dienons bei tiefer Temperatur zu verhindern. Das Dienon sollte thermodynamisch sowie kinetisch stabil genug sein, um eine signifikante Lebenszeit bei -80°C zu haben. Zur besseren Anschauung sind die Barrieren um das Dienon **4** in Abbildung III.20 in einem Energieprofil zusammengestellt:

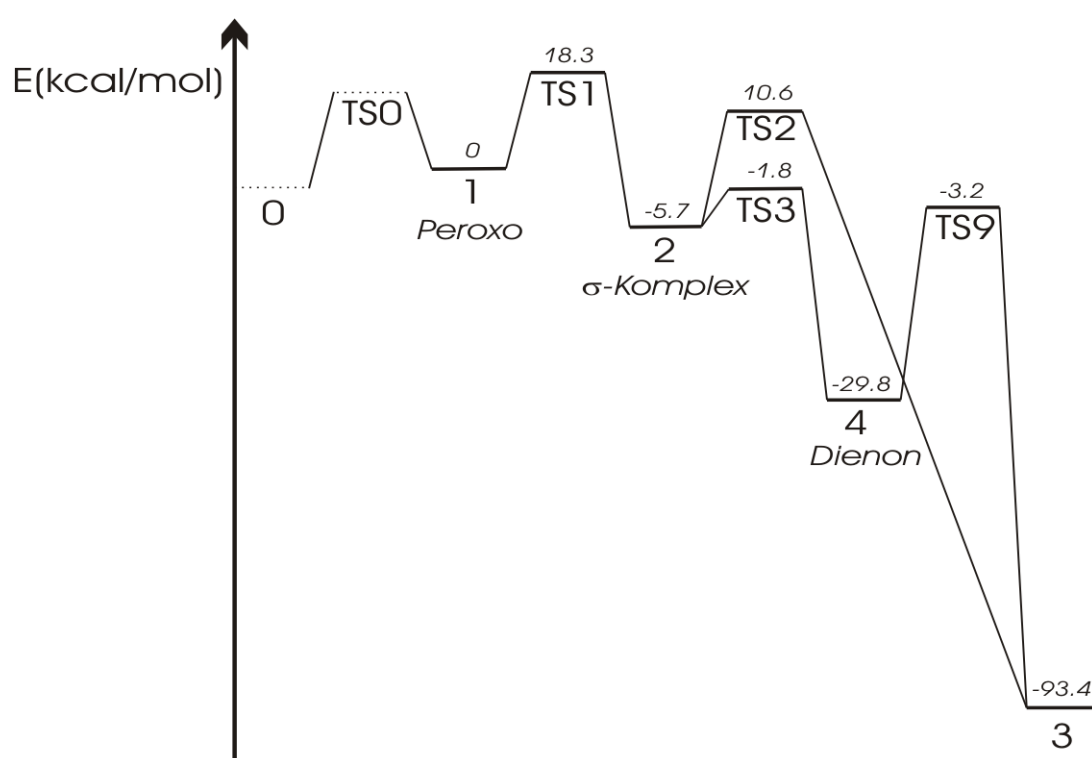


Abb. III.20: Energieprofil der Barrieren um das Dieneon **4**

Rechnerisch konnte auch wie vermutet gezeigt werden, dass H/D-Substitution an der 2-Position des Phenylrings eine Erhöhung der **TS9**-Barriere um 1.8 kcal/mol zur Folge hat, was einem kinetischen Isotopeneffekt von 21.4 bei 298.15K entspricht.

Experimentell wurde auf zwei Arten versucht, das Dienon nachzuweisen. Zum einen wurden NMR-Messungen angestellt, wobei man bei Bildung des Dienons eine Auflösung des aromatischen Charakters des Phenylrings beobachten sollte. Diese Änderung des Spektrums über die Zeit sollte beobachtbar sein, obwohl der Komplex paramagnetisch ist. Erstaunlicherweise lief die Hydroxylierung des Cu(I)-Komplexes im NMR-Röhrchen in Acetonitril deutlich schneller ab. Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass die Konzentration des Komplexes für die NMR-Messung deutlich höher ist als zur UV-Messung (ca. Faktor 50) und daher *intermolekularer* Protonentransfer eine wichtige Rolle spielt. Es konnte daher keine Dienon-Zwischenstufe beobachtet werden.

Zum anderen wurden kinetische Messungen angestellt, die den theoretischen KIE von 21.4 bestätigen sollten (siehe Kapitel „Kinetik“). Der deuterierte Cu(I) DAPA ClO₄-Komplex wurde synthetisiert und die Reaktionsgeschwindigkeit als Zunahme der Absorbanz bei 358 nm mit dem undeuterten Komplex verglichen. Es konnte weder in Methanol noch in Acetonitril ein primärer KIE festgestellt werden.

Kinetische Messungen mit dem Tetraphenylborat-Komplex hingegen zeigten eine langsamere Reaktion (Vgl. Abb. III.16, III.18) im Vergleich mit dem Perchlorat-Komplex. Aus diesem Experiment kann gefolgert werden, dass das Gegenion eine wichtige Rolle bei der Hydroxylierung spielt. Es ist intuitiv einsichtig, dass [ClO₄]⁻ einen erheblichen Einfluss auf einen Protonentransfer-Schritt haben muss und jüngste Untersuchungen diesbezüglich bestätigen dies.^[69, 70] Rechnerisch konnte in der Tat auch für das DAPA-System gezeigt werden, dass die Einbeziehung von Perchlorat in die Berechnung zu einer erheblichen Senkung der Reaktionsbarriere von 26.6 kcal/mol auf 7.5 kcal/mol führt. Dieses Ergebnis bedeutet auch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit vom Dienon über **TS9** zum Endprodukt und erklärt, warum das Dienon experimentell nicht zugänglich ist.

III.7 Zusammenfassung

Die Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe des DAPA-Liganden sowie die entsprechende Hydroxylierungsreaktion wurden intensiv mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse, Schwingungs- und Elektronenspektroskopie sowie quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass der Ligand unter Einfluss von Sauerstoff an der C₂-Position des Phenylrings hydroxyliert wird. Die Schwingungsspektren konnten mit Unterstützung von DFT-Rechnungen umfassend ausgewertet werden. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnten kinetische Analysen angestellt werden, die erheblich zum Verständnis des Reaktionsmechanismus beitrugen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Bindung von Sauerstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Die Umwandlung des Cu(I)-DAPA-Komplexes zum hydroxylierten Produkt verläuft in Methanol sehr viel schneller als in Acetonitril, was daran liegt, dass die Acetonitril Liganden des Cu(I)-Komplexes durch O₂ verdrängt werden müssen. Darüber hinaus wurde ein inverser kinetischer Isotopeneffekt festgestellt, der zustande kommt, weil ein sterisch gehinderter Übergangszustand auf dem Weg zum Peroxo-Addukt durchlaufen werden muss. In Methanol wird dieser inverse KIE nicht beobachtet, da sich hier aufgrund der deutlich schwächer gebundenen MeOH-Liganden der Effekt sehr viel schwächer auswirkt. Schließlich wurde der Reaktionsweg detailliert durch DFT-Rechnungen analysiert, was zeigte, dass die Hauptbarriere nach O₂-Bindung der elektrophile Angriff des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Intermediats auf den Arylring ist. Dennoch ist die Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 18.3 kcal/mol thermisch erlaubt, was durch das Experiment bestätigt wird.

Die DFT-Untersuchungen lieferten vier mögliche Reaktionswege vom Peroxo-Intermediat zum hydroxylierten Endprodukt. Einer der Wege beinhaltet eine Umlagerung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Struktur zu einem $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ Peroxo-Intermediat, das anschließend den aromatischen Ring angreift. Dieser Weg ist allerdings mit einer Aktivierungsbarriere von 44.6 kcal/mol verbunden, weswegen dieser Weg der

unwahrscheinlichste zum Endprodukt ist. Interessanterweise hat Siegbahn eine ähnliche Sequenz als Schlüsselschritt für die ortho-Hydroxylierung von Phenolat im katalytischen Zyklus der Tyrosinase beschrieben. In jener Studie betrug die Barriere allerdings nur 14.4 kcal/mol und alternative Wege wurden nicht beschrieben.^[71] Die DFT-Rechnungen von Professor Holthausen in der vorliegenden Arbeit ergaben, dass alle energetisch günstigen Wege einen direkten Zerfall des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Intermediats ohne Umlagerung zu einer anderen Peroxid-Koordination beinhalten.

Der energetisch günstigste Weg beginnt mit einem elektrophilen Angriff des Peroxids auf den aromatischen Ring. Das gebildete Arenium-Ion durchläuft einen quasi barrierefreien Protonenshift, woraufhin sich ein Dienon-Intermediat bildet. Ein zweiter Protonentransfer-Schritt führt dann direkt zum Endprodukt. Kein anderer theoretisch denkbarer Reaktionsweg kommt aus energetischen Betrachtungen in Frage, so dass die Gesamtreaktion dieses Systems über einen einzigen Weg laufen sollte.

Dieses Szenario beinhaltet als Schlüsselintermediat das Dienon, das auch experimentell detektierbar sein sollte. Die Tatsache, dass es bisher nicht gelungen ist, dieses Intermediat nachzuweisen, hat mehrere Ursachen: Erstens haben protische Lösungsmittel (die in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden) einen erheblichen Effekt auf die Protonentransferschritte nach Bildung des σ -Komplexes **2** und senken die Energiebarrieren stark. Zweitens können die Protonentransferschritte *intermolekular* ablaufen, wodurch die Energiebarrieren umgangen werden. Und drittens hat das Gegenion großen Einfluss auf Energie und Geschwindigkeit der Hydroxylierung. So wurde gefunden, dass die Energiebarriere bei **TS9** um 7.5 kcal/mol gesenkt wird, wenn $[\text{ClO}_4]^-$ mit in die Berechnung einbezogen wird. Diese Hypothese konnte durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit des Cu(I)-Komplexes mit BPh₄ als Gegenion in Acetonitril bestätigt werden. Die Reaktion war signifikant langsamer als unter Verwendung des Perchlorat-Salzes.

Es ist weiterhin zu beachten, dass das DAPA-System außerdem eine hohe thermische Barriere zur Bindung des Sauerstoffs überwinden muss und daher eine

Aufkonzentrierung des Dienons bei tiefer Temperatur verhindert wird. Wahrscheinlich ist dieser Komplex zur Identifizierung des Dienons nicht geeignet.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der quantenchemischen Analyse ist, dass kein stabiles bis(μ -oxo)-Intermediat auf dem Reaktionsweg gebildet wird. Im Hinblick auf die Ergebnisse anderer Gruppen wurde erwartet, dass zumindest auf einem energetisch ungünstigeren Reaktionsweg eine bis(μ -oxo) Spezies auftritt, wie es sie bei anderen bidentaten N-Donor Ligandsystemen gibt. Obwohl der anfängliche Übergangszustand **TS1** strukturelle Merkmale zu Übergangszuständen hat, in denen die O-O-Bindung bricht und sich in ähnlichen Systemen eine bis(μ -oxo)-Spezies ausbildet,^[72] stellt er hier einen Mehrzentren-Übergangszustand dar, bei dem ein σ -Angriff des Peroxids auf den aromatischen Ring stattfindet. Dies ist Ursache der sehr engen Koordinationssphäre des bis(*imin*)-Liganden, die die brechende O-O-Bindung der Cu₂O₂-Einheit des **TS1** sehr nah an den aromatischen Ring orientiert. Das System ist dann ideal orientiert, um durch direkte Orbital-Wechselwirkung mit dem aromatischen π -System den σ -Komplex in einem einzigen Schritt zu bilden. Das hier diskutierte mechanistische Szenario ist in Bezug zu setzen zur Ligand-Hydroxylierung in Karlins [Cu₂(XYL)]-System.^[44, 60] In voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit haben Pidcock et al. einen μ - η^2 : η^2 Peroxo-Komplex als aktive Spezies vorausgesetzt und eine bis(μ -oxo)-Spezies durch spektroskopische Analytik ausgeschlossen.^[1] Diese Autoren haben den elektrophilen Angriff der Cu₂O₂ Einheit auf den aromatischen Ring mit Hilfe von qualitativer Grenzorbitalbetrachtung erklärt. Sie haben überzeugend dargelegt, dass das HOMO des Arens mit einem unbesetzten Orbital des Elektrophils überlappt. Dieses kann entweder das π^*_{σ} - oder das σ^* -Orbital des binuklearen side-on-Peroxo Kupfer-Kerns sein (siehe Abbildung III.21). Im dreizähligen [XYL]-System wurde ein Angriff durch das σ^* -Peroxid-Orbital für unwahrscheinlich erachtet und ein Reaktionsweg über das π^*_{σ} -Orbital wurde vorgeschlagen.

Die Geometrie des anfänglichen Übergangszustand **TS1**, der für das vorliegende bis(imin)-System optimiert wurde, unterscheidet sich geometrisch allerdings grundlegend vom vermuteten Übergangszustand bei Pidcock et al. Im DAPA-System ist es eben gerade das σ^* -Orbital der Peroxo-Gruppe und nicht das π^* -Orbital, das den elektrophilen Angriff auf das Aren ausübt. Insbesondere lässt das sehr starre Ligand-Gerüst des DAPA keine Neigung des aromatischen Rings längs der O-O-Achse der Cu₂O₂-Einheit zu. Diese Neigung würde in der Tat jegliche positive Orbitalwechselwirkung zwischen dem σ^* -Peroxo-Orbital und dem aromatischen π -System ausschließen. Stattdessen drehen sich der aromatische Ring und die Cu₂O₂-Gruppe um Achsen, die senkrecht zur O-O-Achse stehen, so dass dann das σ^* -Orbital mit dem aromatischen π -System von „unten“ her wechselwirken kann und so den Anfangsschritt der Hydroxylierung vermittelt (Abbildung III.21.b). Eine weitere Folgerung für den Mechanismus von Karlins XYL-System bezieht sich auf die Beobachtung eines NIH-shifts in Studien an einem mit einer Methylgruppe in 2-Position modifizierten XYL-Liganden.^[73, 74] Diese Beobachtung kann ebenso direkt erklärt werden, wenn man ein Dienon als Schlüsselintermediat voraussetzt analog zum mechanistischen Szenario in dieser Arbeit. Eine nachfolgende C-N-Bindungsspaltung in Analogie zur Spaltung der Methylen-N(amin)-Bindung im XYL-System erscheint allerdings unwahrscheinlich im bis(imin)-Komplex aufgrund des Doppelbindungscharakters der C-N-Bindung.

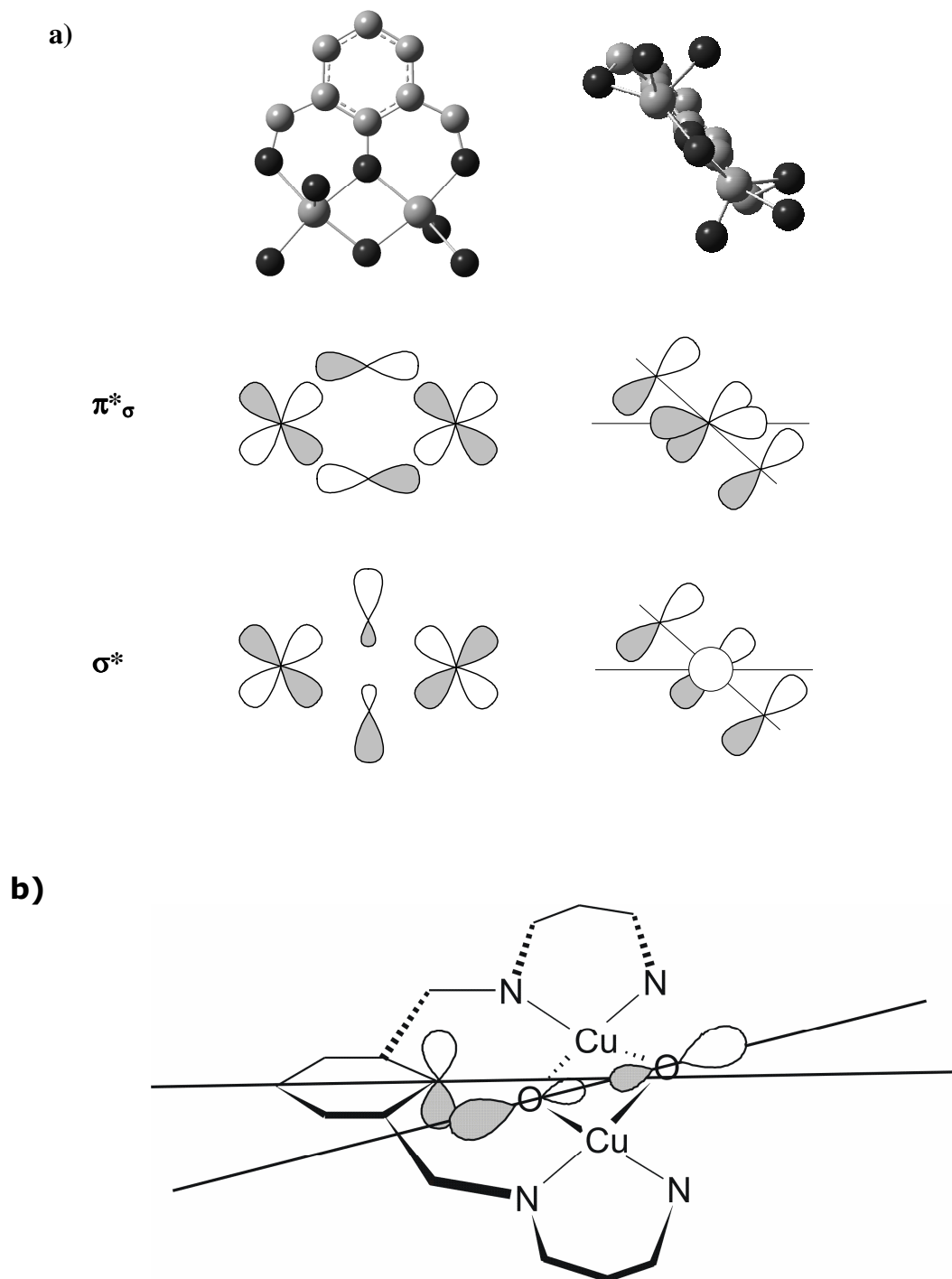


Abb. III.21: Geometrie im Übergangszustand, der zum σ -complex führt. a) Karlin-Komplex; b) bis(imin) Komplex (siehe Text).

Die vorgelegten Ergebnisse sind außerdem wichtig in Bezug auf das Enzym Tyrosinase, speziell bzgl. der *ortho*-Hydroxylierung des Tyrosins durch die *oxy*-Form des Enzyms. Von grundlegender Bedeutung für diese Reaktion ist die Orientierung der phenolischen Substrate in Bezug auf die Kupferatome im aktiven Zentrum. Experimentelle Information zu dieser Frage wurde hauptsächlich von spektroskopischen Studien zur Bindung von Inhibitoren an Tyrosinase abgeleitet.^[75, 76] Es wurde vorgeschlagen, dass ein externes Tyrosin-Substrat sich in der gleichen Weise am aktiven Zentrum von Tyrosinase orientiert wie Phe49 in der *Limulus oxy*-Struktur des Hämocyanins.^[16, 77] Die kürzlich gelöste Struktur der Tyrosinase von *Streptomyces castaneoglobisporus* hat eine sehr ähnliche Ausrichtung des Tyr98, das vom verknüpften Caddie-Protein stammt, offengelegt. Dabei ragt das Tyrosin in die Tasche mit dem aktiven Zentrum wie ein potentiell Substrat.^[27, 28] Ein externes phenolisches Substrat könnte am aktiven Zentrum in gleicher Geometrie vororientiert werden (Schema A). Dann ist ein kleiner shift in Richtung CuA nötig, damit das Substrat in *trans*-Position zu His63 gebunden werden kann. Anschließend kann die Hydroxylierung des aromatischen Rings stattfinden. Die Nähe der *ortho*-Position des Phenylrings zur side-on-koordinierten Peroxo-Gruppe ermöglicht dabei den elektrophilen Angriff der Cu₂O₂-Einheit auf den aromatischen Ring.^[1, 28] Am Ende kann die O-O-Achse des Peroxo-Liganden so rotieren, dass sie auf das Substrat deutet (Abbildung III.21). Diese Geometrie stimmt mit dem Übergangszustand **TS1** im untersuchten DAPA-Komplex überein, der zum σ -Komplex führt, und beinhaltet eine Orbital-Wechselwirkung zwischen dem σ^* -Orbital und dem HOMO des Arylrings.

Die Analyse des Reaktionsweges der Hydroxylierung im Cu₂-bis(imin)-Komplex hat gezeigt, dass neben dem früher besprochenen $\pi^*\sigma$ -Weg ein zweiter Reaktionsweg für Oxygenierungen existiert, der durch zweikernige Kupfer-Zentren vermittelt wird, nämlich ein elektrophiler Angriff auf das Substrat durch side-on gebundenes Peroxid. In Systemen, die mehr strukturelle Flexibilität haben als die Kupfer-

bis(imin)-Systeme, könnten beide Reaktionswege möglich sein. Wichtig ist, dass die Existenz eines zweiten Reaktionsweges größere Varianz für die Position des aromatischen Substrats in Bezug zur Cu_2O_2 -Einheit im Übergangszustand zulässt, der zum σ -Komplex führt. Diese Erkenntnis ist sowohl relevant in Hinblick auf das Enzym Tyrosinase als auch für Kupfer Model-Systeme, die in der Lage sind, externe Substrate zu hydroxylieren.^[37, 78, 79] In all diesen Fällen muss das σ^* -Orbital in der verlängerten O-O-Achse nur das π -System in beliebigem Winkel „berühren“, um die Hydroxylierung einzuleiten. Diese hohe Flexibilität ist die Ursache der großen Vielzahl von Oxygenierungs-Reaktionen in binuklearen Kupfer-Sauerstoff-Systemen mit stark unterschiedlichen Ligand-Strukturen und erklärt, dass diese Reaktionen nicht auf einige spezifische Geometrien beschränkt sind.

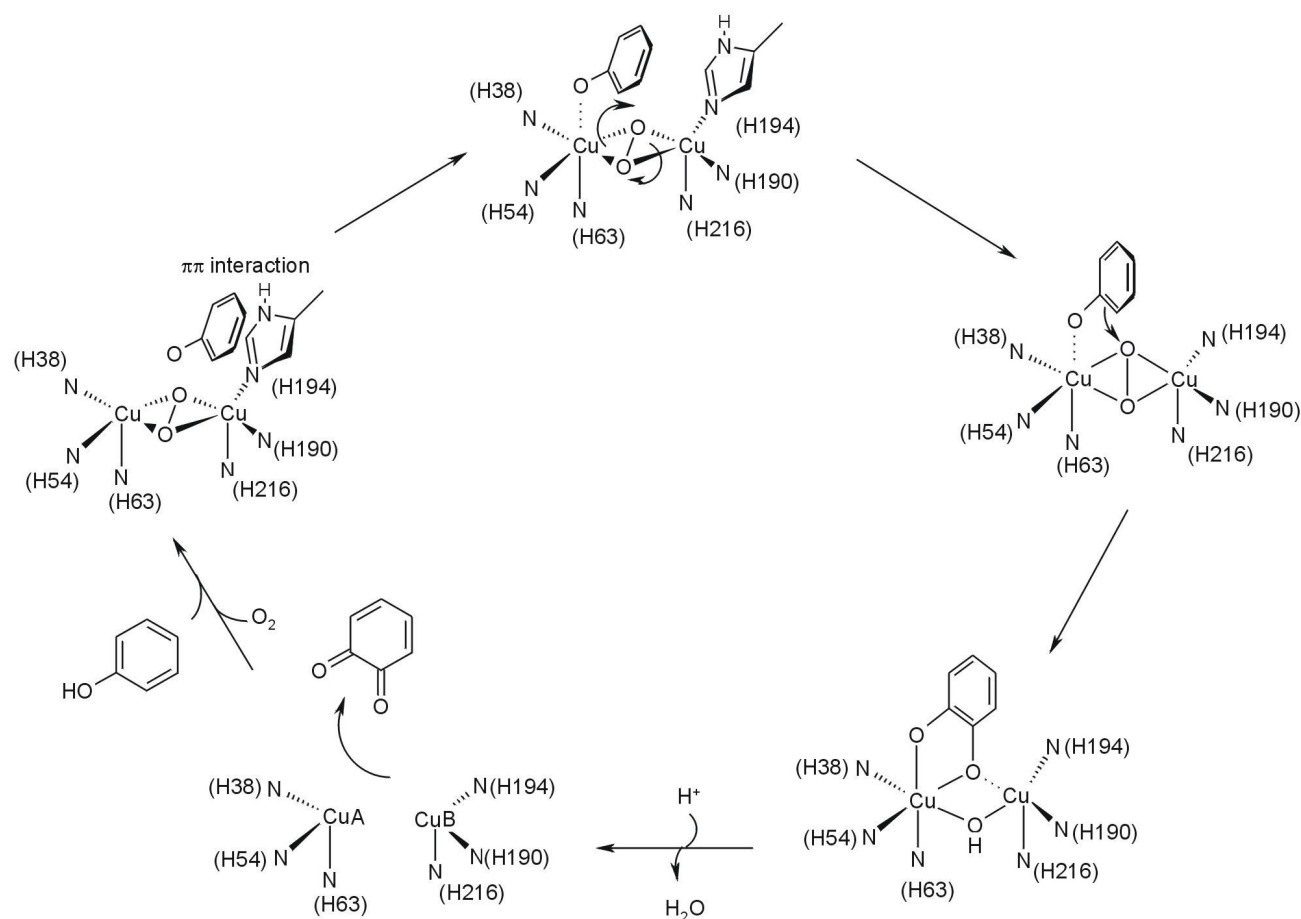


Abb. III.22: Hydroxylierung/Oxidation von monophenolischen Substraten in Tyrosinase

IV Symmetrische XYL-Pyridin-Systeme

In den folgenden Kapiteln IV. und V. werden die Reaktionen von zweikernigen Kupfer-Komplexen untersucht, deren Liganden Pyridin-Ringe enthalten. In Kapitel IV wird die Reaktivität von verschiedenen symmetrischen Systemen beschrieben, die alle einen *meta*-substituierten Xylyl-Spacer enthalten. In den Kupfer-Komplexen der Liganden werden 5-gliedrige Chelat-Ringe gebildet. Die Analoga mit einem Kohlenstoffatom mehr zwischen den Stickstoffatomen, die entsprechend 6-gliedrige Chelat-Ringe bilden, sind in der Lage, Ringhydroxylierung am Xylyl-Spacer auszuführen.^[45] Es soll untersucht werden, ob auch die weniger flexiblen 5-gliedrigen Systeme in der Lage sind, den aromatischen Ring anzugreifen, oder wenn sie es - wie erwartet - nicht tun, welche Produkte sie stattdessen bilden. Abbildung IV.1 gibt einen Überblick der untersuchten symmetrischen Liganden.

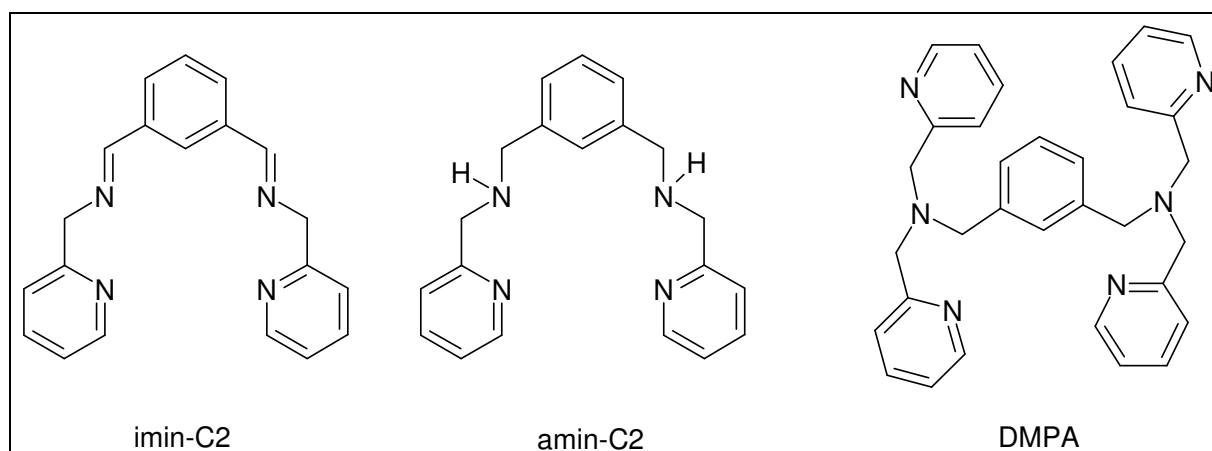


Abb. IV.1: Übersicht über die dargestellten symmetrischen Liganden.

IV.1 Das imin-C2-System

IV.1.1 Einführung

Um grundlegende Informationen über Systeme mit „Pyridin-Armen“ und Xylyl-Spacern zu bekommen, wurden zwei einfache, symmetrische Liganden dieses Typs dargestellt und ihre Kupfer-Komplexe spektroskopisch untersucht. Der imin-C2-Ligand (siehe Abb. IV.1) wurde in einer Kondensationsreaktion aus Isophthalaldehyd und Picolylamin dargestellt. Es besteht große Ähnlichkeit zum DAPA-Liganden (vgl. Kapitel III): Beide Liganden tragen „Arme“ mit zwei Stickstoff-Donoren und sind bis-imin-Systeme. Diese Tatsache verleiht dem Ligand-Gerüst zum einen große Starrheit, da die π -Elektronen bis zu den imin-N-Atomen delokalisiert sind, was die C=N-Bindungen in eine Ebene mit dem Xylyl-Ring zwingt. Zum anderen unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften gegenüber dem amin-C2-System, da im imin-System alle Stickstoff-Atome sp^2 -hybridisiert und in delokalisierte π -Elektronensysteme eingebunden sind.

Die Elementaranalyse zeigte, dass bei der Reaktion des Liganden imin-C2 mit $[\text{Cu(I)}(\text{H}_3\text{CCN})_4]\text{ClO}_4$ ein mononuklearer Komplex entsteht (siehe Synthese-Abschnitt). Es wurde zur Überprüfung eine Chlorid-Analyse vorgenommen, die in der Tat zeigte, dass nur ein Perchlorat-Ion pro Komplex vorhanden ist. Das bedeutet, dass auch nur ein Kupfer-Ion pro Ligand gebunden sein kann. Die Elementaranalyse für den einkernigen Cu(I)-Komplex ergibt sich dann folgendermaßen:

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%	Cl/%
errechnet	50.32	11.74	3.80	7.43
gefunden	48.42	12.24	3.66	8.00

IV.1.2 Schwingungsspektroskopie

In Abbildung IV.2 sind das IR- sowie das FT-Raman-Spektrum des Cu(I)-Komplexes mit imin-C2-Liganden dargestellt.

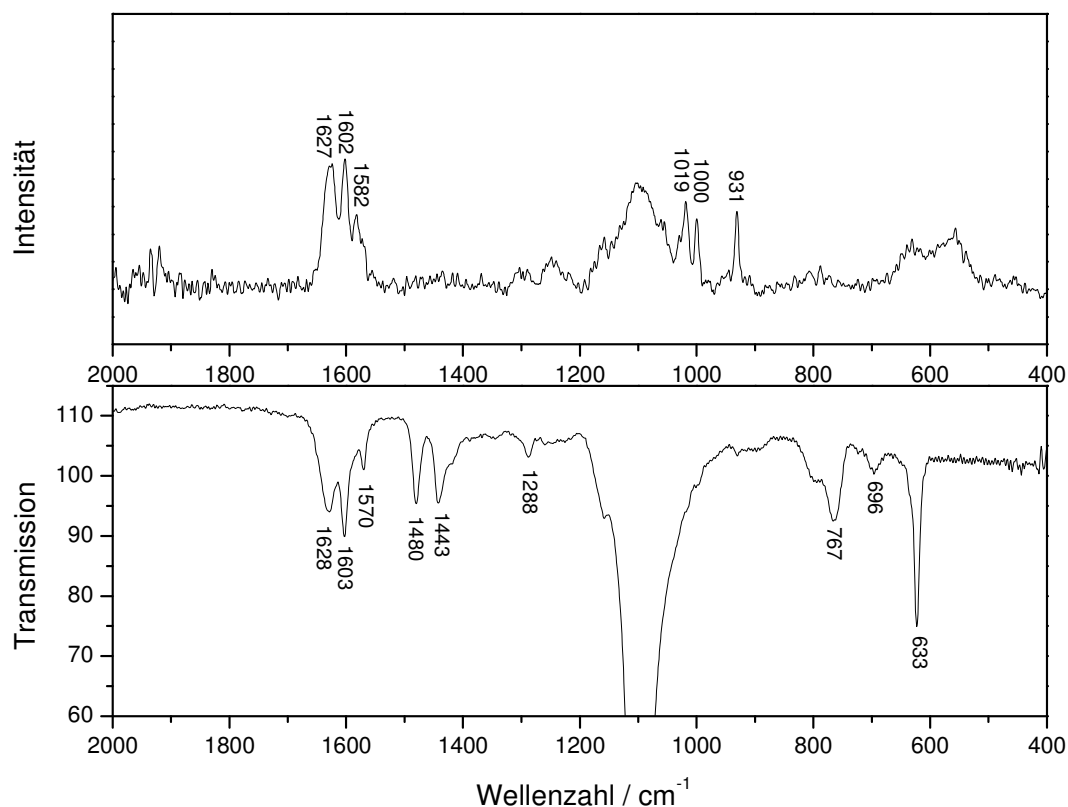


Abb. IV.2.: Darstellung des IR- und Raman-Spektrums von $[\text{Cu(I)(imin-C2)}](\text{ClO}_4)$.

Man sieht im hochenergetischen Bereich die Bande der C=N-Streckschwingung bei 1628 cm^{-1} (im Raman 1627 cm^{-1}) und die Banden, die den in-plane Deformationsschwingungen der Pyridin-Ringe zuzuordnen sind (1603 und 1570 bzw. 1602 und 1582 cm^{-1}). Die Banden bei 1480 und 1443 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum nicht zu sehen sind, haben hauptsächlich Anteile von C-H-Biegeschwingungen. Auch die Bande bei 1288 cm^{-1} ist wahrscheinlich hauptsächlich auf C-H-Biegeschwingungen zurückzuführen. Es folgt die breite Bande des Perchlorats bei ca. 1100 cm^{-1} (im IR-Spektrum der Übersicht halber abgeschnitten).

Die im niederenergetischen Bereich anschließenden Banden bei 1019, 1000 und 931 cm^{-1} im Raman-Spektrum können out-of-plane-Deformationsschwingungen der Pyridin-Ringe zugeordnet werden, ebenso die Banden bei 696 und 767 cm^{-1} im IR-Spektrum. Letztere können auch Cu-N-Streckschwingungsanteil aufweisen. Die scharfe Bande bei 633 cm^{-1} gehört zum Gegenion Perchlorat.

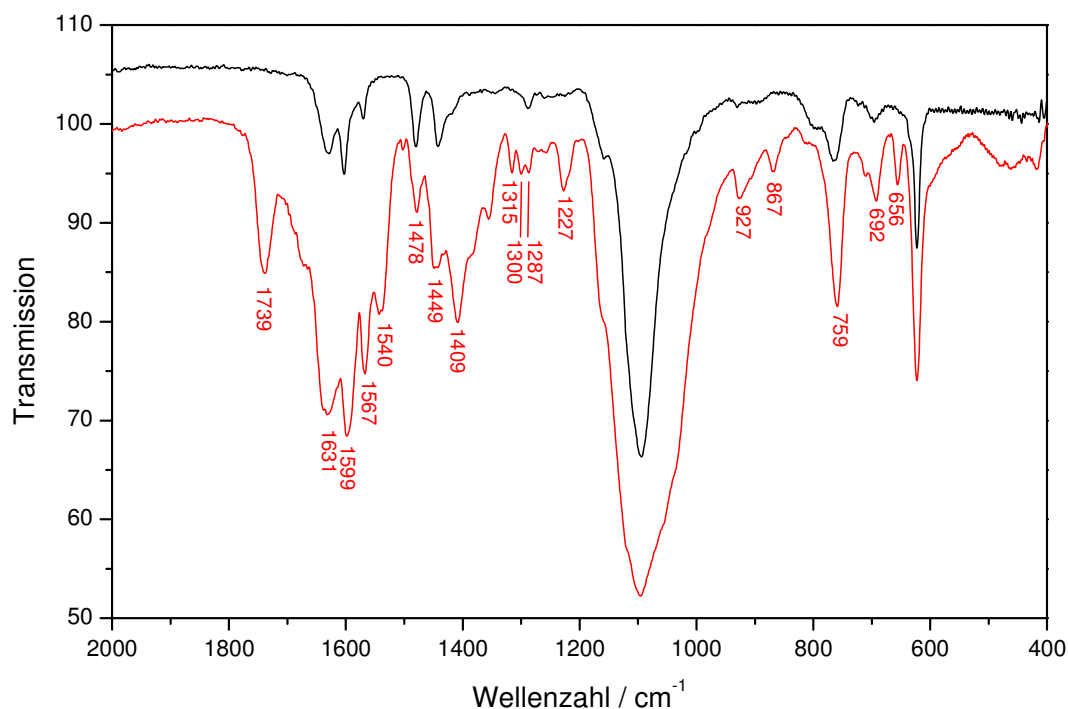


Abb. IV.3: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Cu(I)(imin-C2)}](\text{ClO}_4)$ (schwarz) und des entsprechenden Oxidationsproduktes (rot) nach Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol.

In Abbildung IV.3 wird das Infrarot-Spektrum des Cu(I)-Komplexes des imin-C2-Systems mit dem des zugehörigen Cu(II)-Produktes nach Reaktion mit Sauerstoff in Methanol verglichen. Es fällt auf, dass im Spektrum des Oxidationsproduktes mehr Banden auftauchen als im Spektrum des Cu(I)-Komplexes. Auffällig ist auch die neue Bande bei 1739 cm^{-1} . Die Bande der C=N-Streckschwingung liegt zwar energetisch hoch, sollte jedoch nicht höher liegen als 1650 cm^{-1} . Noch höher in der Energie können die Deformationsschwingungen der Pyridin-Ringe liegen. Im DMPA-System wurde die zugehörige Bande bei 1680 cm^{-1} gefunden (vgl. Kapitel

IV.15). Möglicherweise liegt diese Bande im imin-C2-System tatsächlich bei 1739 cm^{-1} . Es ist allerdings unklar, warum die entsprechende Bande im Cu(I)-Komplex energetisch so viel niedriger liegt.

Die in-plane Deformationsschwingungen finden sich bei 1599, 1567 und 1540 cm^{-1} Wellenzahlen. Im Bereich der C-H-Biegeschwingungen tritt bei 1409 cm^{-1} eine Bande hervor, die im Spektrum des Cu(I)-Komplexes nur als kleine Schulter zu erkennen ist. Auch der Bereich zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} ist sehr gut aufgelöst. Die Bande bei 1288 cm^{-1} im Spektrum des Cu(I)-Komplexes (vgl. Abb. IV.2) ist im Oxidationsprodukt aufgespalten (1287 und 1300 cm^{-1}) und es präsentieren sich zwei weitere Banden bei 1315 und 1227 cm^{-1} . Dieser Befund ist interessant, denn die Bande bei 1315 cm^{-1} liegt im Bereich der Bande mit hohem $\nu(\text{C-O})$ -Anteil im DAPA-System (1339 cm^{-1} , vgl. Kapitel III) und die Bande bei 1227 cm^{-1} liegt in der Region, in der die C-O-Bande für das DAPA-System berechnet wurde (1205 cm^{-1}). Auch die Bande bei 1567 cm^{-1} , die nach Reaktion mit Sauerstoff entsteht (bzw. deutlich intensiver wird) erinnert an das DAPA-System (1568 cm^{-1}). Dieses Ergebnis verwundert nicht, denn beide Liganden sind ähnlich aufgebaut: Sie sind beide zweifach-koordinierend und tragen jeweils imin-„Arme“. Allerdings konnte für das DAPA klar gezeigt werden, dass ein binuklearer Komplex entsteht (siehe Kristallstruktur Kapitel III.2), wohingegen das imin-C2-System einen einkernigen Komplex bildet.

Wird dieser einkernige Komplex Sauerstoff ausgesetzt, bildet sich ein Kupfer(II)-Komplex. Der genaue Mechanismus dieser Oxidation sowie die Koordinationssphäre des Produktes sind jedoch nicht vollständig geklärt.

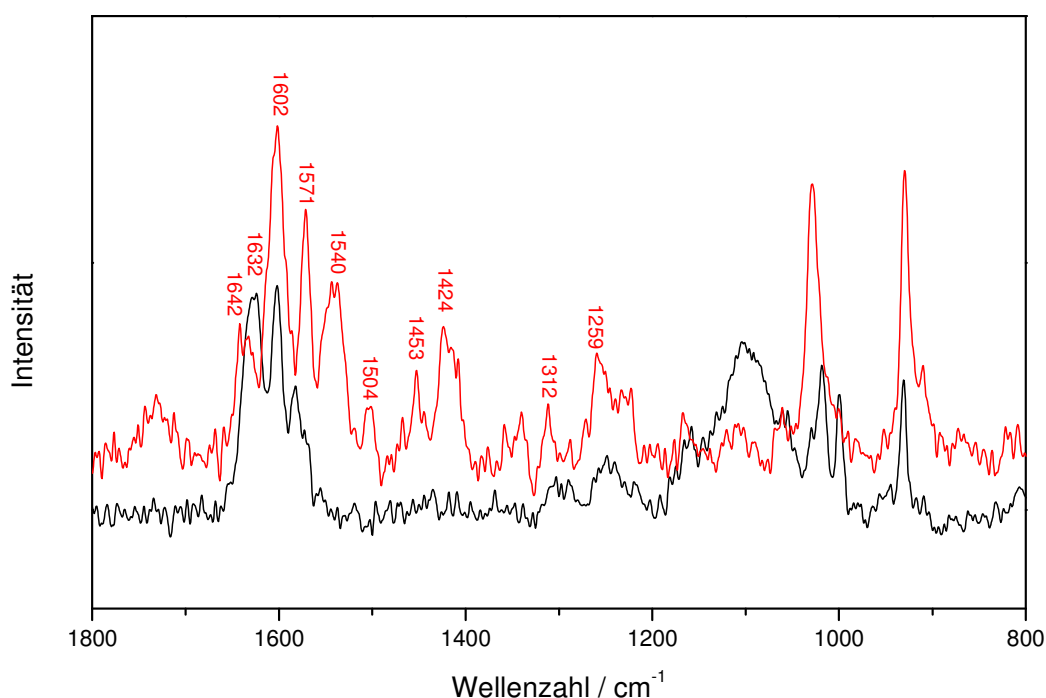


Abb. IV.4: Vergleich der Raman-Spektren von [Cu(I)(imin-C₂)](ClO₄) (schwarz) und des entsprechenden Oxidationsproduktes (rot) nach Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol.

In Abbildung IV.4 werden die FT-Raman-Spektren von [Cu(I)(imin-C₂)](ClO₄) und des entsprechenden Oxidationsproduktes nach der Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol miteinander verglichen. Man erkennt große Unterschiede in den Spektren. Die Bande bei 1627 cm⁻¹ im Spektrum des Cu(I)-Komplexes (vgl. Abb. IV.1), die leicht aufgespalten ist in 1624 und 1629 cm⁻¹, verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen und die Aufspaltung wird deutlicher (1632 und 1642 cm⁻¹). Außerdem verschiebt sich eine Bande von 1582 auf 1571 cm⁻¹ und eine neue Bande bei 1540 cm⁻¹ entsteht. Des Weiteren scheinen Banden bei 1453 und 1424 Wellenzahlen zu entstehen. Allerdings muss in Betracht gezogen werden, dass das Spektrum des Cu(I)-Komplexes in diesem Bereich möglicherweise zu schlecht aufgelöst ist, um Banden definieren zu können. Banden in diesem Bereich entsprechen C-H-Biegeschwingungen, sie sollten daher im Cu(I)-, wie auch im Cu(II)-Komplex auftauchen. Die Bande bei 1259 cm⁻¹ liegt im Bereich einer C-O-Streckschwingung, die in einem Methanolato-Komplex

auftauchen sollte. Es ist allerdings schwer zu sagen, ob die Bande neu entsteht oder auch schon im Cu(I)-Komplex vorhanden ist, denn sie könnte auch von C-H-Biegeschwingungen herrühren.

IV.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren des Cu(I)-imin-C2-Komplexes und des entsprechenden Cu(II)-Komplexes sind in Abbildung IV.5 dargestellt:

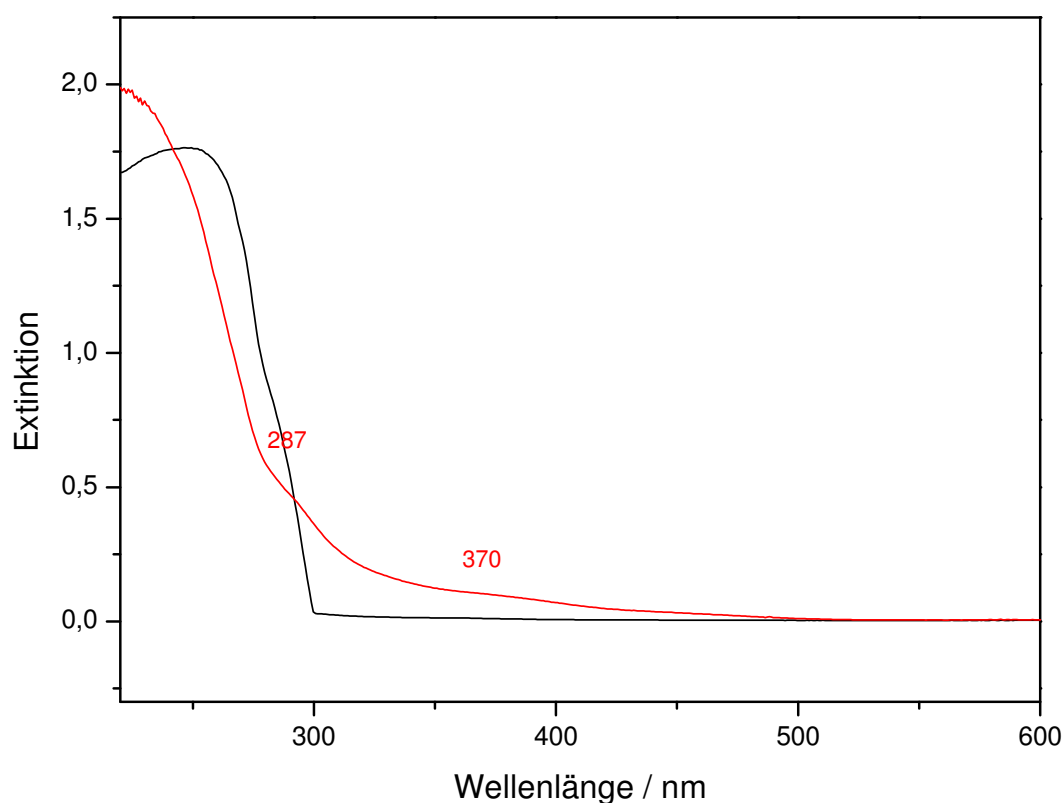


Abb. IV.5: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu(I)(imin-C2)}](\text{ClO}_4)$ (schwarz) sowie des entsprechenden Oxidationsprodukts nach Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol (rot).

Aus Abbildung IV.5 ist zu erkennen, dass nach Reaktion von $[\text{Cu(I)(imin-C2)}](\text{ClO}_4)$ mit Sauerstoff in Methanol im UV/Vis-Spektrum nur eine sehr schwache Bande bei

370 nm entsteht. Diese Bande liegt im Bereich eines Hydroxo \rightarrow Cu(II) LMCT, ist allerdings zu schwach, um für quantitative Entstehung eines Hydroxo-Komplexes zu sprechen. Die genaue Koordinationsumgebung des Cu(II)-amin-C2-Komplexes kann allerdings wie beim analogen *imin*-Komplex nicht geklärt werden.

An dieser Stelle muss allerdings noch eine weitere Möglichkeit diskutiert werden: Die Bildung von Polymeren. Es ist durchaus denkbar, dass sich aufgrund des geringen Raumes zwischen den Armen des Liganden die Kupfer-Ionen „außen“ anlagern und Polymere bilden, wie sie in Abbildung IV.6 dargestellt sind:

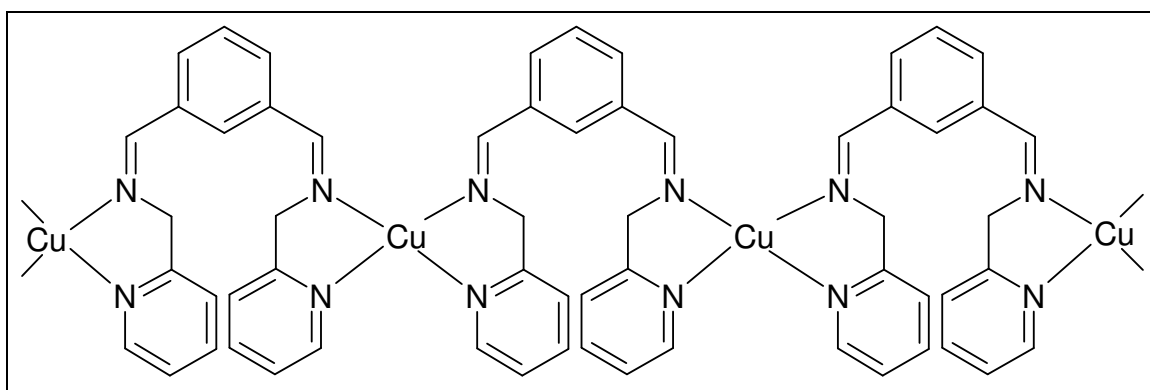


Abb. IV.6: Polymerisation des Kupfer-*imin*-C2-Systems.

In diesem Fall ergibt sich, wie im einkernigen monomeren Komplex, ein Ligand:Kupfer-Verhältnis von 1:1, was auch durch die Chlorid-Analyse erhalten wurde. Durch die Delokalisierung der C=N-Bindungselektronen ist allerdings die Drehbarkeit der Arme eingeschränkt, so dass Polymer-Bildung sterisch ungünstig wäre. Da sich der Kupferkomplex außerdem weder in der Erscheinungsform noch in der Löslichkeit von allen anderen hier dargestellten Cu(I)-Komplexen unterschied, ist davon auszugehen, dass sich kein Polymer, sondern ein monomerer, mononuklearer Komplex gebildet hat.

Es wurde weiterhin die Struktur eines mononuklearen Cu(I)-*imin*-C2-Komplexes mit Hilfe von Gaussian 03 optimiert. Als Funktional wurde B3LYP und als Basissatz

LanL2DZ verwendet. Dabei zeigte sich, dass der entstehende Komplex dreifach koordiniert wird von beiden Pyridin-Stickstoffatomen und einem *imin*-Stickstoffatom. Das andere *imin*-Stickstoffatom weicht aufgrund der zu geringen Flexibilität des Liganden der Koordination aus und ist vom Kupferatom weg orientiert, wie Abbildung IV.7 zeigt:

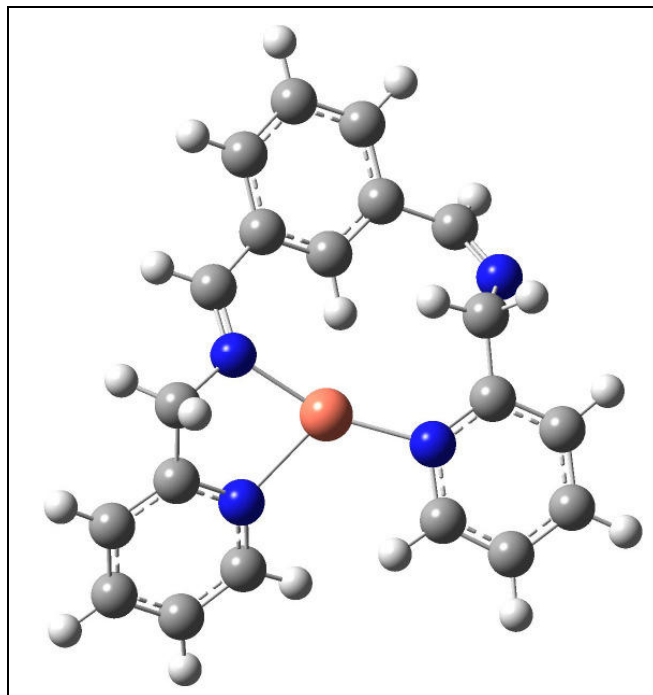


Abb. IV.7: Geometrie-optimierte Struktur von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{imin-C2})]^+$, $S = 1$

IV.2 Das amin-C2-System

IV.2.1 Einführung

Das amin-C2-System unterscheidet sich vom imin-C2-System darin, dass die nicht-Pyridin-Stickstoffatome keine Imin-Stickstoffe sind, sondern Amine (Vgl. Abb. IV.1). Dieser Ligand sollte durch eine Substitutionsreaktion von α - α' -Dibrom-*m*-Xylol und Picolylamin mit Hilfe von Diisopropylethylamin als Base dargestellt werden. Dieser Reaktionsweg führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt. Stattdessen bildete sich ein Makrozyklus nach folgender Reaktionsgleichung:

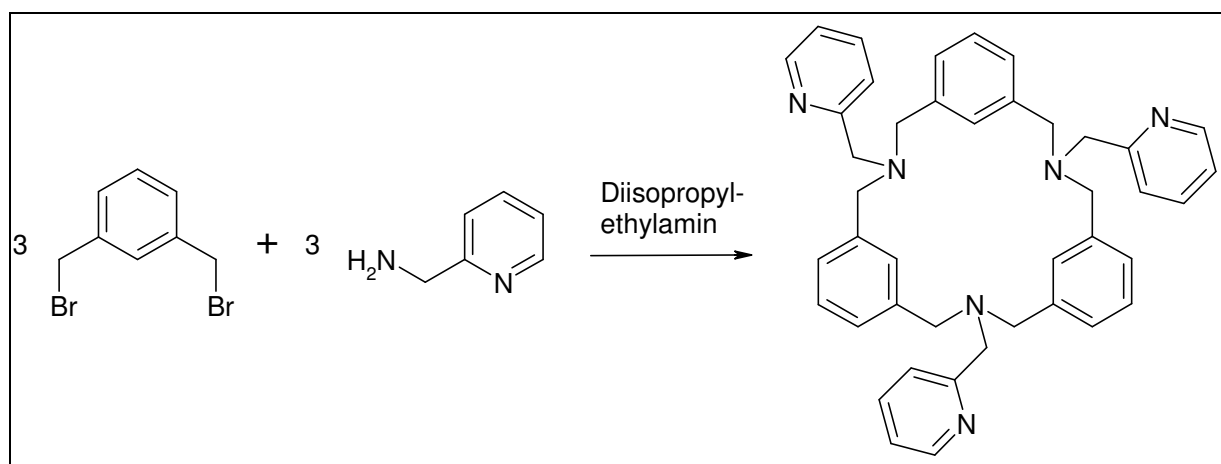


Abb. IV.8: Synthese eines Makrozyklus.

Die Auswertung und Analyse dieses Produkts findet sich in Kapitel II.2.30.

Da der amin-C2-Ligand nicht über eine einfache Substitutionsreaktion erhalten werden konnte, wurde eine alternative Synthesestrategie über das analoge Imin-C2 und anschließende Reduktion nach folgendem Reaktionsschema gewählt:

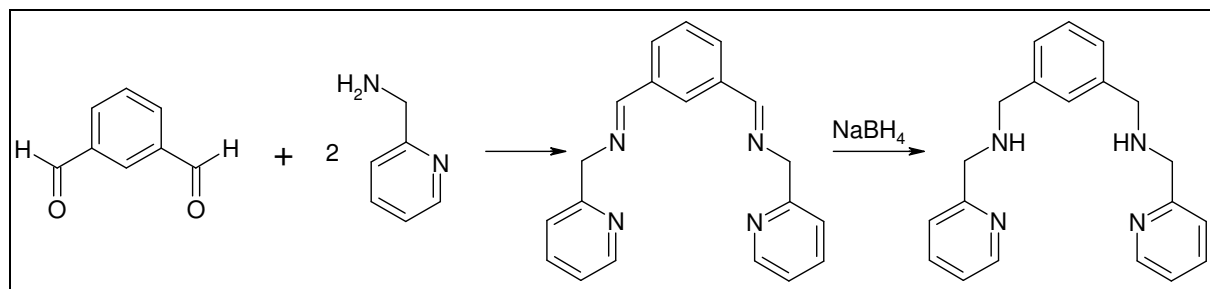


Abb. IV.9: Reaktionsweg zur Synthese von amin-C2.

Die Elementaranalyse des Kupfer(I)-Komplexes ließ vermuten, dass bei der Reaktion von Ligand mit $[\text{Cu(I)}(\text{H}_3\text{CCN})_4]\text{ClO}_4$ ein mononuklearer Komplex entsteht (siehe Synthese-Abschnitt). Es wurde zur Überprüfung eine Chlorid-Analyse vorgenommen, die in der Tat zeigte, dass nur ein Perchlorat-Ion pro Komplex vorhanden ist. Das bedeutet, dass auch nur ein Kupfer-Ion pro Ligand vorhanden sein kann. Die Elementaranalyse für den einkernigen Komplex ergibt sich demnach folgendermaßen:

Elementaranalyse:

	C/%	N/%	H/%	Cl/%
errechnet	49.90	11.64	4.61	7.36
gefunden	48.51	12.36	4.55	7.80

Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch bei der Reaktion des amin-C2-Liganden mit $[\text{Cu(I)}(\text{H}_3\text{CCN})_4](\text{ClO}_4)$ analog zum imin-C2-System ein mononuklearer Kupfer-Komplex entsteht.

Die Struktur dieses mononuklearen Komplexes wurde mit Hilfe von Gaussian 03 optimiert. Wie beim imin-C2-Komplex wurde das B3LYP-Funktional und der LanL2DZ-Basissatz verwendet. Die geometrie-optimierte Struktur ist in Abbildung IV.10 dargestellt:

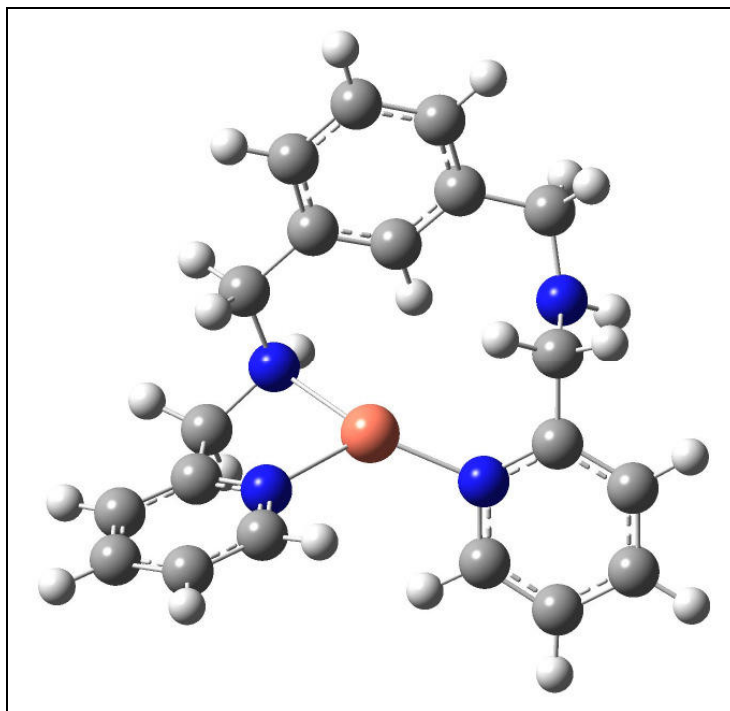


Abb. IV.10: Geometrie-optimierte Struktur von $[\text{Cu(I)(imin-C2)}]^+$, $S = 1$.

Die Struktur ähnelt der Struktur des Cu(I)-imin-C2-Komplexes (siehe Abb. IV.7). Das Kupferatom ist ebenfalls dreifach koordiniert, da eines der amin-Stickstoffatome vom Kupfer weg orientiert ist. Da der amin-C2-Komplex jedoch aufgrund der C-N-Einfachbindungen anstelle der C=N-Doppelbindungen flexibler ist als der imin-C2-Komplex, kann der Xyl-Spacer sich energetisch günstiger orientieren als im imin-C2-Komplex und dreht sich vom Kupfer weg.

IV.2.2 Schwingungsspektroskopie

In Abbildung IV.11 sind Infrarot- und Raman-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{amin-C2})](\text{ClO}_4)_2$ dargestellt:

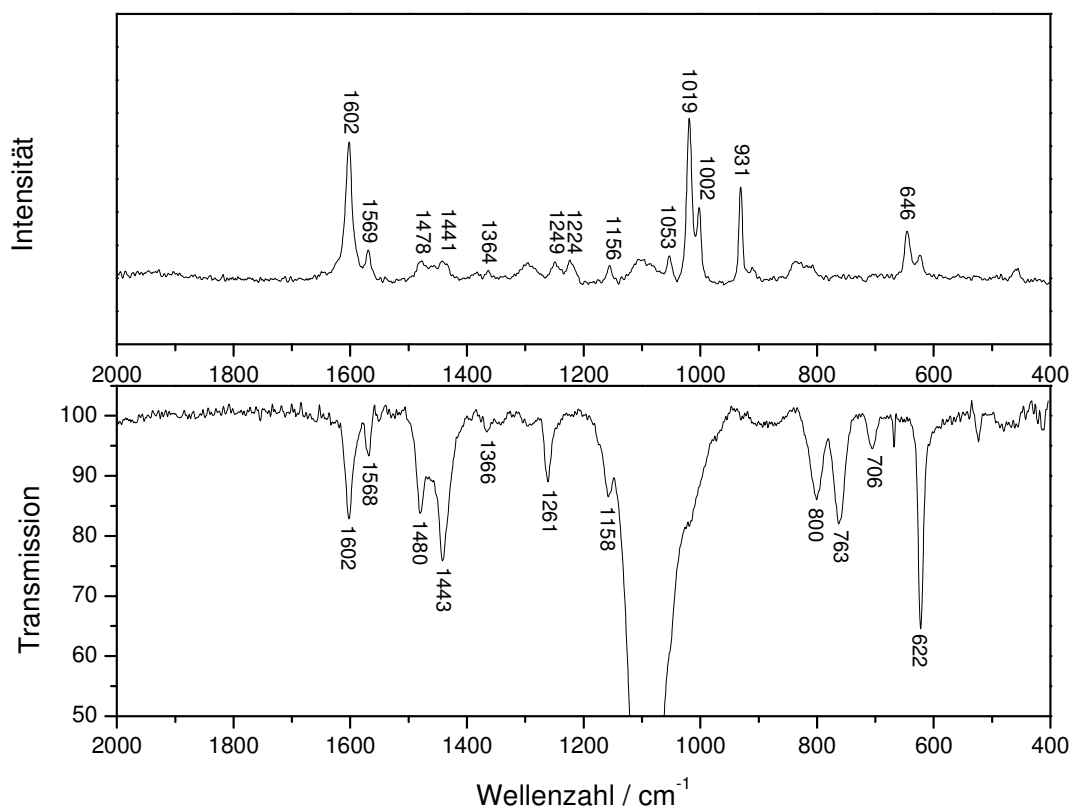


Abb. IV.11: Darstellung des IR- und Raman-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{amin-C2})](\text{ClO}_4)_2$.

Im energetisch hochliegenden Bereich finden sich die Banden der Deformationsschwingungen der Pyridine und der C-N-Streckschwingungen (1602 , 1568 cm^{-1}). Im Vergleich zum analogen imin-Komplex fällt auf, dass die Bande um 1630 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$) fehlt. Schon daran ist festzumachen, dass die Reduktion des imin-C2-Liganden gelungen ist. Energetisch niedriger folgen bei $1480/1478$ und $1443/1441\text{ cm}^{-1}$ die Banden der C-H-Biegeschwingungen. Nach einigen schwächeren Banden zwischen 1200 und 1400 Wellenzahlen, die hauptsächlich Anteile von C-H-Biege- und C-C-Streckschwingungen haben, folgen die Banden des Gegenions

Perchlorat. Zwischen 700 und 800 cm^{-1} schließlich finden sich die out-of-plane Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe.

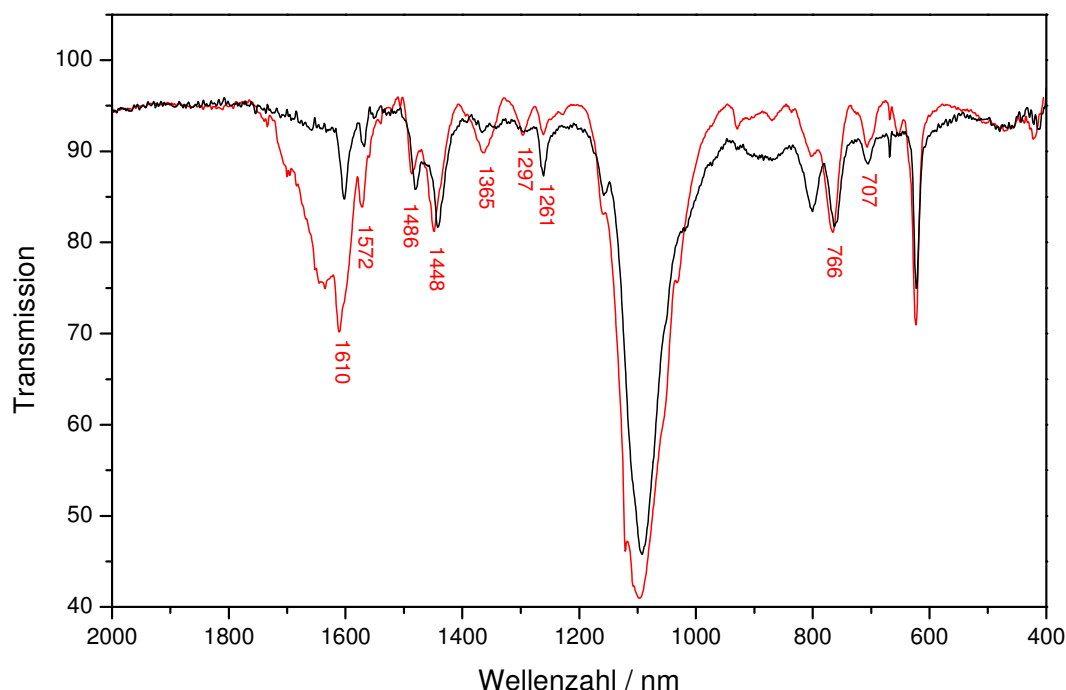


Abb. IV.12: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{amin-C2})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und des entsprechenden Oxidationsproduktes (rot) nach Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol.

In Abbildung IV.12 sind die IR-Spektren des Cu(I)-Komplexes des amin-C2-Systems und des entsprechenden Oxidationsproduktes nach Umsetzung mit Sauerstoff in Methanol miteinander verglichen. Es fällt auf, dass die Bande der Pyridin-Deformationsschwingungen und der C-N-Streck-schwingungen deutlich breiter wird und bis 1700 cm^{-1} reicht. Eine scharfe Bande oberhalb von 1700 cm^{-1} wie im analogen imin-System (vgl. Abb. IV.3) fehlt jedoch. Der Bereich zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} ist gegenüber dem Spektrum des Cu(I)-Komplexes im Prinzip unverändert: Die beiden Banden bei 1480 und 1443 cm^{-1} verschieben sich um ca. 5 Wellenzahlen auf 1486 und 1448 cm^{-1} . Es entstehen jedoch nach Oxidation zwei neue Banden (oder sie gewinnen stark an Intensität) bei 1365 und 1297 cm^{-1} . Möglicherweise erhalten diese Banden im Oxidationsprodukt Anteile von C-O-Streckschwingungen, wenn

sich ein μ -Methanolato-Komplex gebildet hat. Im niederenergetischen Bereich verliert die Bande bei 800 cm^{-1} nach der Oxidation stark an Intensität.

IV.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der amin-C2-Komplexe wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Der Kupfer(I)-Komplex wurde in Methanol und Acetonitril vermessen. Anschließend wurde durch die Lösungen Sauerstoff geleitet und nach 20 Minuten erneut gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung IV.13 dargestellt:

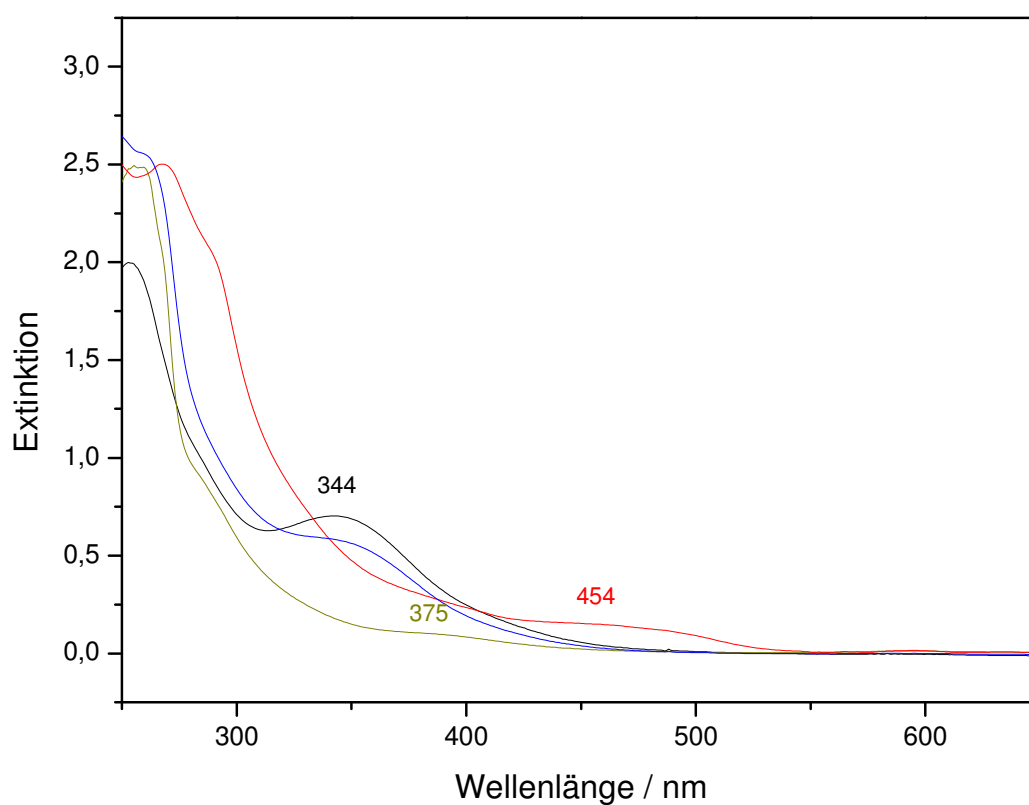


Abb. IV.13: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{amin-C2})](\text{ClO}_4)_2$ in MeOH (schwarz) und MeCN (blau) sowie die Spektren der Oxidationsprodukte in MeOH (oliv) und MeCN (rot).

Wie aus Abbildung IV.13 zu erkennen ist, weisen die Kupfer(I)-Komplexe eine Bande bei 344 nm auf. Diese Eigenschaft ist außergewöhnlich, kein anderer hier untersuchter Cu(I)-Komplex zeigt im sichtbaren Bereich eine deutliche Bande. $[\text{Cu(I)(Py)}_4]^+$ (Py = Pyridin) zeigt jedoch eine LMCT-Bande bei 330 nm.^[80] Auch die 344 nm Bande des hier untersuchten Komplexes kann also eine einfache LMCT-Bande des Liganden zum Cu-Zentrum sein.

Nach der Reaktion mit Sauerstoff bilden sich in Methanol und Acetonitril unterschiedliche Produkte aus. Das Produkt der Reaktion in Methanol zeigt eine schwache Bande bei 375 nm, das Produkt der Reaktion in Acetonitril eine etwas stärkere Bande bei 454 nm.

Weitere Analysen, um die Koordinationsumgebung des amin-C2-Systems aufzuklären, wurden nicht vorgenommen, da die Reaktionen von mononuklearen Komplexen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

IV.3 Das DMPA-System

IV.3.1 Kristallstruktur

Wird Sauerstoff in die gelbe Lösung von $[\text{Cu(I)}_2\text{-DMPA}](\text{ClO}_4)_2$ in Methanol geleitet, färbt sich diese innerhalb weniger Sekunden grün. Der Farbumschlag lässt sich auf die Oxidation der Cu(I)-Zentren zu Cu(II) zurückführen, welche einen d-d-Übergang bei ca. 600 nm haben, der die Grünfärbung verursacht. Lässt man die Lösung einen Tag bei 7°C ruhen, scheiden sich blaue Kristalle ab, deren Struktur per Röntgenstrukturanalyse gelöst werden konnte (siehe Abbildung IV.14, IV.15).

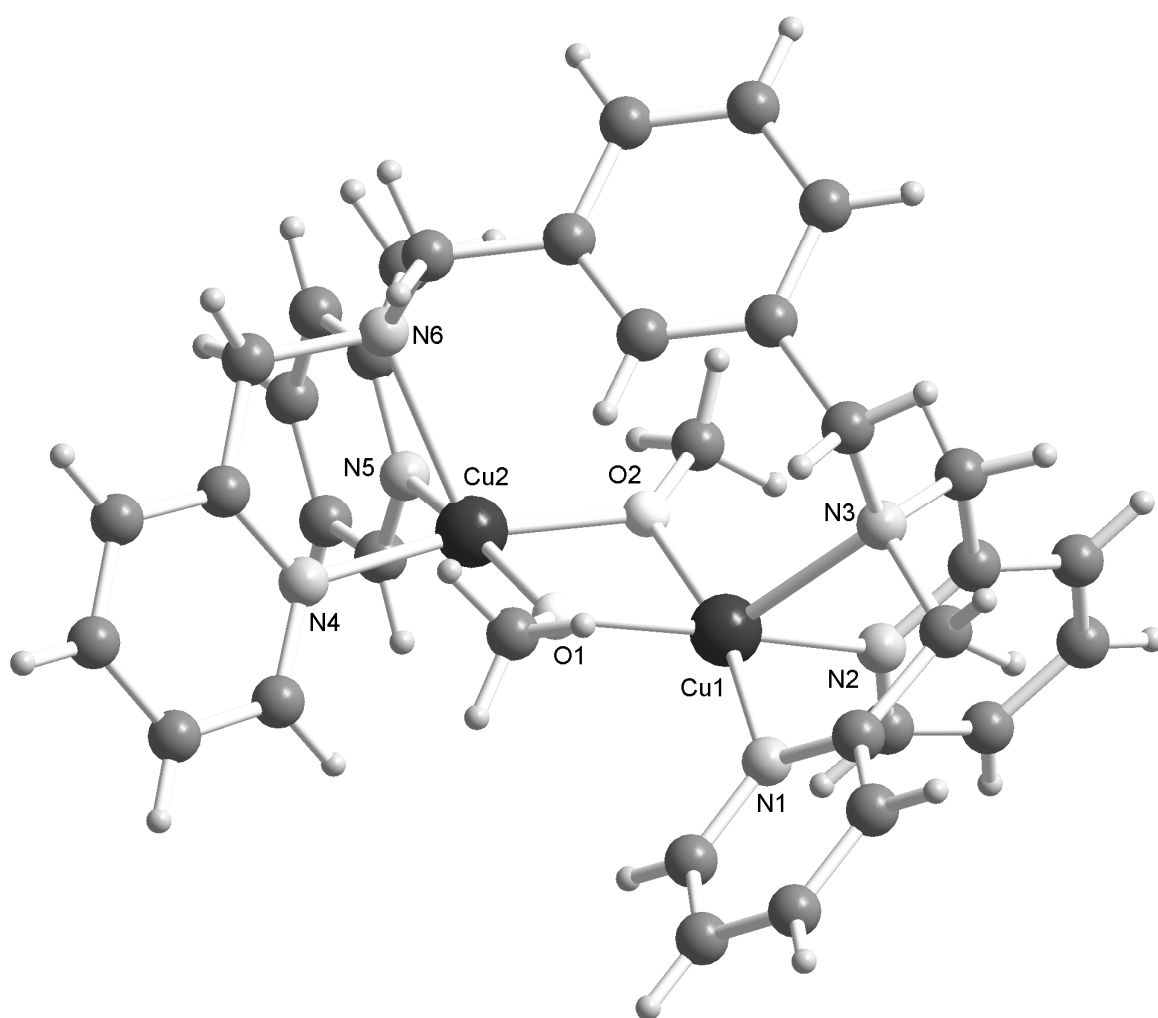


Abb. IV.14: Kristallstruktur des Kations von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Das blaue Oxidations-Produkt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit Z=2. Beide kristallografisch unabhängigen Kupferatome sind in einer stark verzerrten

quadratisch-pyramidalen Geometrie fünffach koordiniert von drei Stickstoffatomen und zwei Methanolat-Sauerstoffatomen.

Der aromatische Ring wurde während der Reaktion mit Sauerstoff anders als im DAPA-System nicht hydroxyliert. Stattdessen werden die beiden Kupferatome im Oxidationsprodukt des DMPA-Systems durch zwei Methanolat-Ionen verbrückt. Der Ring liegt nicht in einer Ebene mit der Cu_2O_2 -Einheit, sondern steht in einem Winkel von ca. 60° darauf, wie in der Seitenansicht (Abbildung IV.15) gut zu erkennen ist.

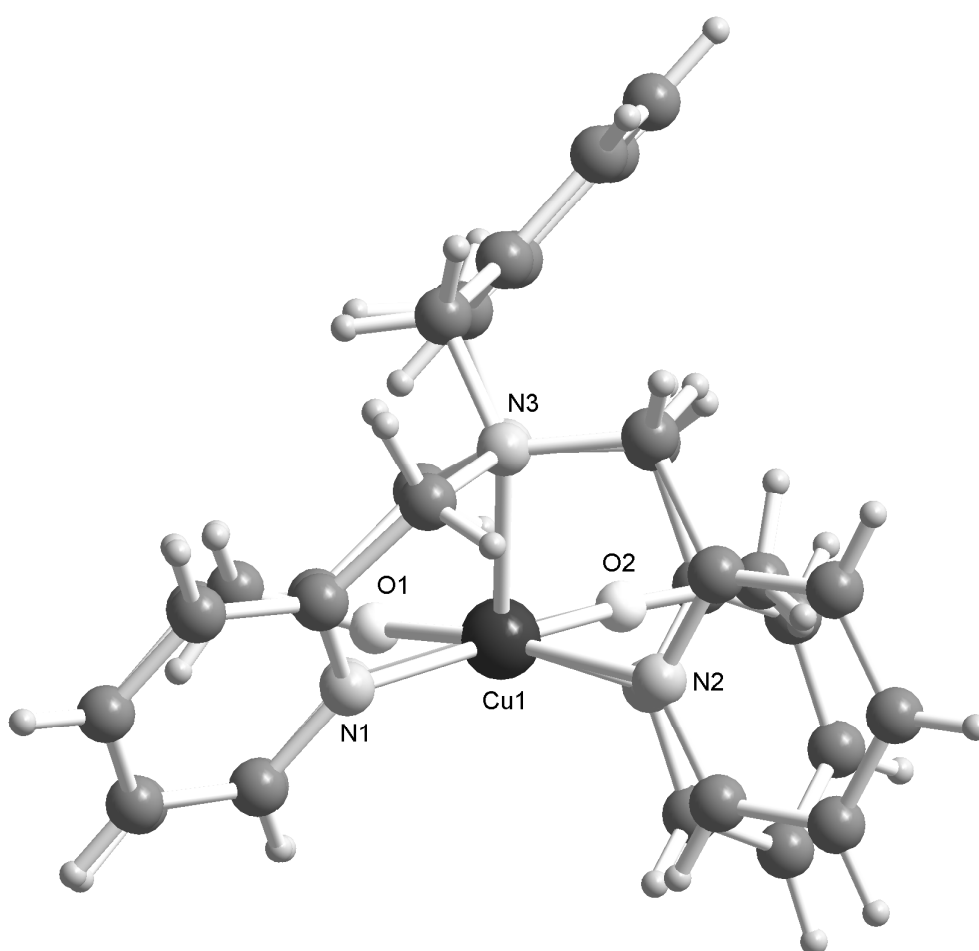


Abb. IV.15: Seitenansicht der Kristallstruktur des Kations von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Der Cu-Cu-Abstand beträgt 2.998(5) Å und der durchschnittliche Cu-N-Abstand beträgt 2.011(2) Å für die Pyridin-Stickstoffatome und 2.36(2) Å für die *amin*-Stickstoffatome. Die N(py)-Cu-N(amin)-Winkel betragen 79.7° bzw. 76.7° und weichen damit deutlich vom regelmäßigen 5-Ring (104°) ab.

Cu(1) – O(2)	1.936(19)	Cu(2) – O(2)	1.927(18)
Cu(1) – O(1)	1.948(17)	Cu(2) – O(1)	1.933(18)
Cu(1) – Cu(2)	2.998(5)	Cu(1) – N(1)	1.997(2)
Cu(1) – N(2)	2.031(2)	Cu(1) – N(3)	2.348(2)
Cu(2) – N(4)	2.000(2)	Cu(2) – N(5)	2.016(2)
Cu(2) – N(6)	2.372(2)		
N(1) – Cu(1) – N(2)	98.35	N(3) – Cu(2) – N(4)	94.83
Cu(1) – O(1) – Cu(2)	101.13	Cu(2) – O(2) – Cu(1)	101.8

Tabelle IV.1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel
in [Cu(II)₂(DMPA)(MeO)₂](ClO₄)₂ (Å, °).

Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle IV.1 zusammengestellt. Eine Übersicht über die kristallografischen Parameter findet sich in Tabelle IV.2. Pro Formeleinheit finden sich außerdem 2 Methanol-Moleküle in jeder Elementarzelle.

PARAMETER	CU(II)-DMPA PERCHLORAT
Empirische Formel	$C_{36}H_{46}Cl_2Cu_2N_6O_{12}$
Formelgewicht	952.77
Temperatur (K)	220(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Wellenlänge (Å)	0.71073
Dimension d. Einheitszelle	$a = 11.5551(9) \text{ Å}$ $\alpha = 110.656(9)^\circ$
	$b = 12.7477(10) \text{ Å}$ $\beta = 92.122(10)^\circ$
	$c = 15.3326(13) \text{ Å}$ $\gamma = 90.848(9)^\circ$
Volumen (Å ³)	2110.9(3)
Z	2
Berechnete Dichte (Mg/m ³)	1.499
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	1.200
F(000)	984
Kristallgröße (mm)	0.3 x 0.25 x 0.2
θ -Bereich d. gemessenen Daten (°)	2.58 to 27.10
h/k/l-Messbereich	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	15480
Unabhängige Reflexe, R_{int}	8942 [$R(\text{int}) = 0.0450$]
Vollständigkeit	96.0 % ($\theta = 27.1^\circ$)
Qualität F^2	1.002
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0421
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1086
$R1 [\text{Gesamtdaten}]$	0.0594
$wR2 [\text{Gesamtdaten}]$	0.1171

Tabelle IV.2: Kristallographische Parameter von $[Cu(II)_2(DMPA)(MeO^-)_2](ClO_4)_2$.

IV.3.2 Schwingungsspektroskopie

Es wurden IR- und Raman-Spektren des Cu(I)-Komplexes und des Reaktionsproduktes nach Reaktion mit Sauerstoff in Methanol sowie des kristallisierten bis(μ -Methanolato)-Komplexes aufgenommen.

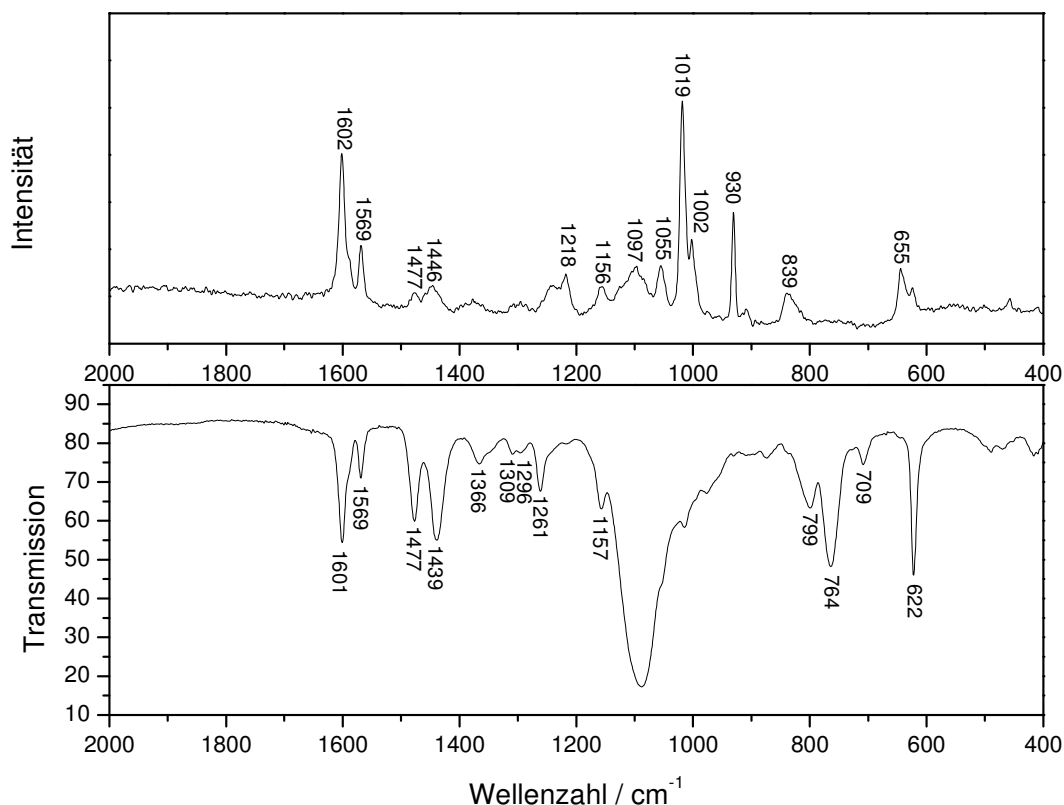


Abb. IV.16: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Cu(I)}_2\text{-DMPA}](\text{ClO}_4)_2$

In Abbildung IV.16 sind die Schwingungsspektren des Cu(I)-Komplexes des DMPA-Liganden dargestellt. Die energetisch hoch liegenden Banden um 1600 cm^{-1} haben großen C=C und C=N-Anteil, die Banden zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} besitzen hauptsächlich C=C-Charakter. Die Banden zwischen 1050 und 1200 cm^{-1} im Raman-Spektrum, die im IR-Spektrum von der breiten Bande des Perchlorats überlagert werden, können Ringdeformationsschwingungen (hauptsächlich out-of-plane) zugeordnet werden. Die beiden scharfen Banden bei 1002 und 1019 cm^{-1} im Raman-Spektrum rühren ebenfalls vom Perchlorat her. Zwischen 700

und 850 cm^{-1} finden sich wiederum Ringdeformationsschwingungen (hauptsächlich in-plane).

Im Folgenden werden die Raman-Spektren der Kupfer-Komplexe des DMPA-Systems verglichen. Das Spektrum des grünen Oxidationsproduktes zeigte eine zu schlechte Auflösung, um eine Analyse zuzulassen.

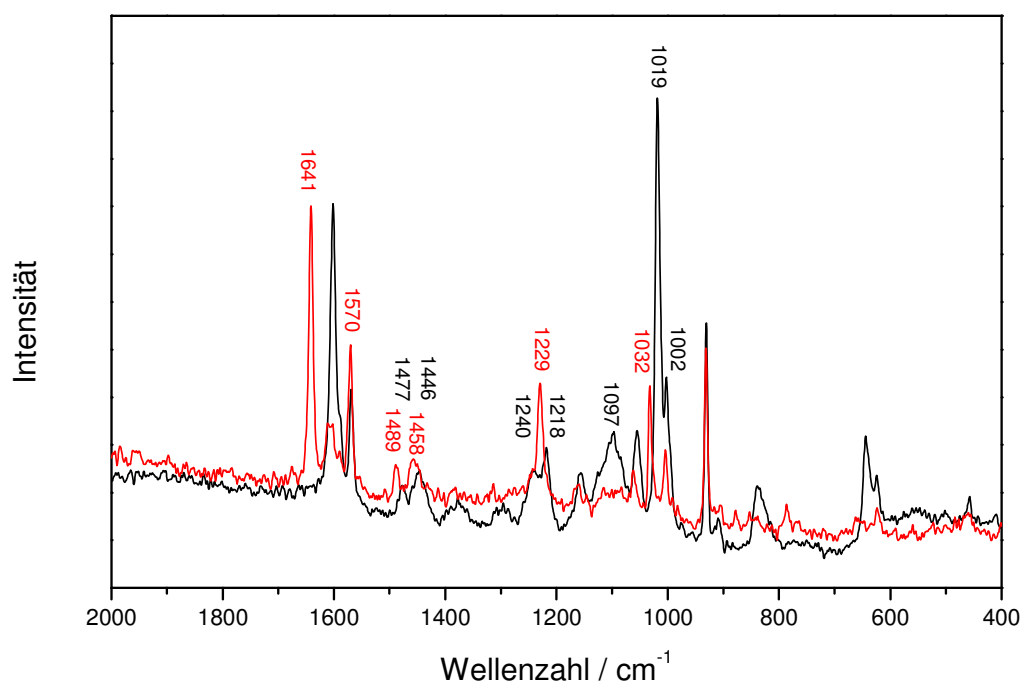


Abb. IV.17: Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (rot).

In Abbildung IV.17 sind die FT-Raman-Spektren des Cu(I)-DMPA-Komplexes und des entsprechenden blauen Cu(II)-bis(μ -Methanolato)-Komplexes dargestellt. Energetisch am höchsten liegen die Banden, die mit den Deformationsschwingungen der Pyridin-Ringe korrespondieren (1570 bis 1641 cm^{-1}). Zwischen 1200 und 1400 Wellenzahlen haben die Banden hauptsächlich Anteil von C-H-Biegeschwingungen. Man findet eine Verschiebung der Banden bei 1446 und 1477 cm^{-1} im Cu(I)-Komplex um jeweils zwölf Wellenzahlen auf 1458 und 1489 cm^{-1} im bis(μ -Methanolato)-

Komplex. Auffällig ist die Bande bei 1229 cm^{-1} im bis(μ -Methanolato)-Komplex. Der Cu(I)-Komplex bringt in diesem Bereich zwei Banden bei 1218 und 1240 cm^{-1} hervor. Die Bande bei 1229 cm^{-1} resultiert wahrscheinlich aus den $\nu(\text{C-O})$ -Streckschwingungen der Methanolate. Die scharfen Banden bei 1002 und 1019 Wellenzahlen im Cu(I)-Komplex sind dem Perchlorat-Gegenion zuzuordnen und sind im Cu(II)-Komplex leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Im niederenergetischen Bereich schließen sich out-of-plane-Ring-deformationsschwingungen an.

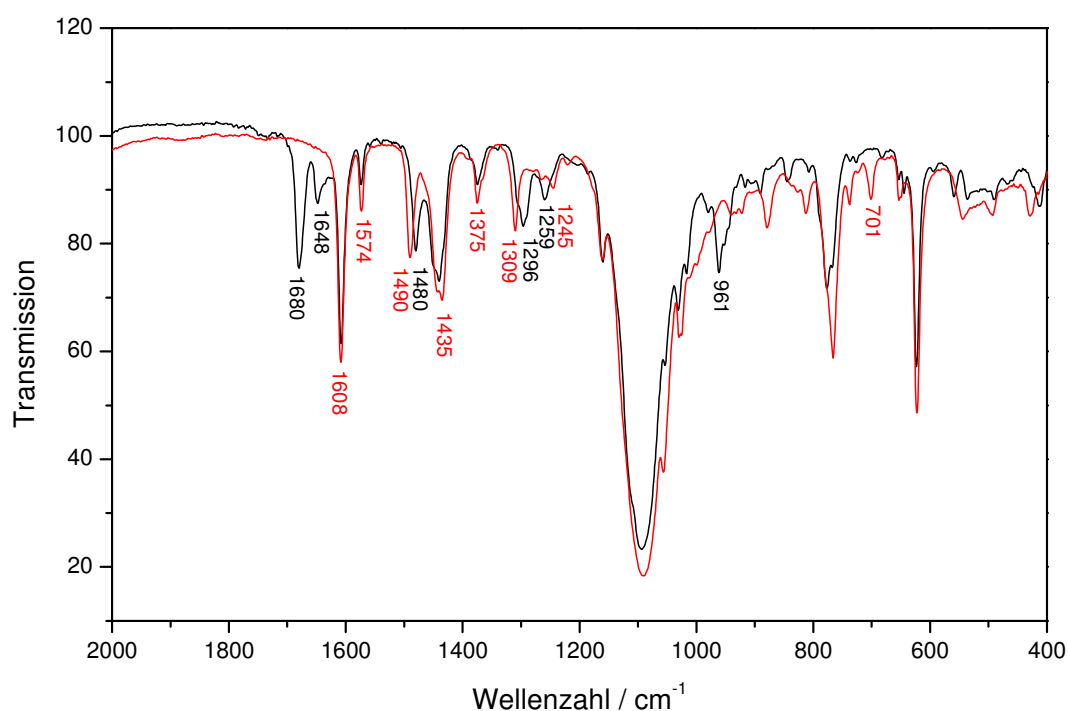


Abb. IV.18: Vergleich der IR-Spektren des grünen Oxidationsproduktes von Cu(I)-DMPA (schwarz) und des bis-Methanolato-Komplexes (rot).

In Abbildung IV.18 sind die Infrarot-Spektren des grünen Oxidationsproduktes von Cu(I)-DMPA sowie des entstandenen bis(μ -Methanolato)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (siehe Kristallstruktur IV.14) gegenübergestellt. Die

beiden Spektren weisen markante Unterschiede auf. Drei Banden sind deutlich gegeneinander verschoben. Diese liegen im bis(μ -Methanolato)-Komplex bei 1490, 1309 und 1245 cm^{-1} , im grünen Oxidationsprodukt bei 1480, 1296 und 1259 cm^{-1} , weisen also shifts zwischen 10 und 14 Wellenzahlen auf. Zur Aufklärung der Banden-shifts wurden DFT-Rechnungen mit Hilfe von Gaussian 03 auf B3LYP/LanL2DZ-Niveau angestellt und Infrarotspektren beider Spezies (bis(μ -Methanolato) und μ -Phenoxo- μ -Hydroxo) berechnet. Aus diesen Rechnungen folgt, dass es sich um Ringdeformations-, sowie C-H-Biegeschwingungen handelt, denen im Fall des bis(μ -Methanolato)-Komplexes C-H-Biegeschwingungen der Methanol-Reste beigemischt sind.

Am auffälligsten sind die beiden Banden bei 1680 und 1648 cm^{-1} im Spektrum des grünen Reaktionsproduktes, die im Spektrum des bis(μ -Methanolato)-Komplexes ganz fehlen. In diesem Bereich können C=N-Doppelbindungen schwingen, allerdings ist DMPA kein *imin*-, sondern ein *amin*-System, hat also keine isolierte C=N-Doppelbindung. Die Deformationsschwingungen des Pyridin-Rings liegen für gewöhnlich bei etwas niedrigerer Energie. Es ist allerdings denkbar, dass in diesem Fall OH-Biegeschwingungen eines verbrückenden Hydroxid-Liganden beigemischt sind. Möglicherweise führt dies zu einer Verschiebung der Deformationsschwingungsbanden.

Um diese Vermutung zu untermauern, wurde das IR-Spektrum eines geometrieoptimierten hydroxylierten Cu(II)-Komplexes des DMPA-Systems mit Hilfe von Gaussian 03 berechnet. In der Tat zeigen die berechneten Banden bei 1690 und 1650 cm^{-1} geringen Anteil von OH-Biegeschwingungen. Der Vergleich der Spektren ist in Abbildung IV.19 dargestellt.

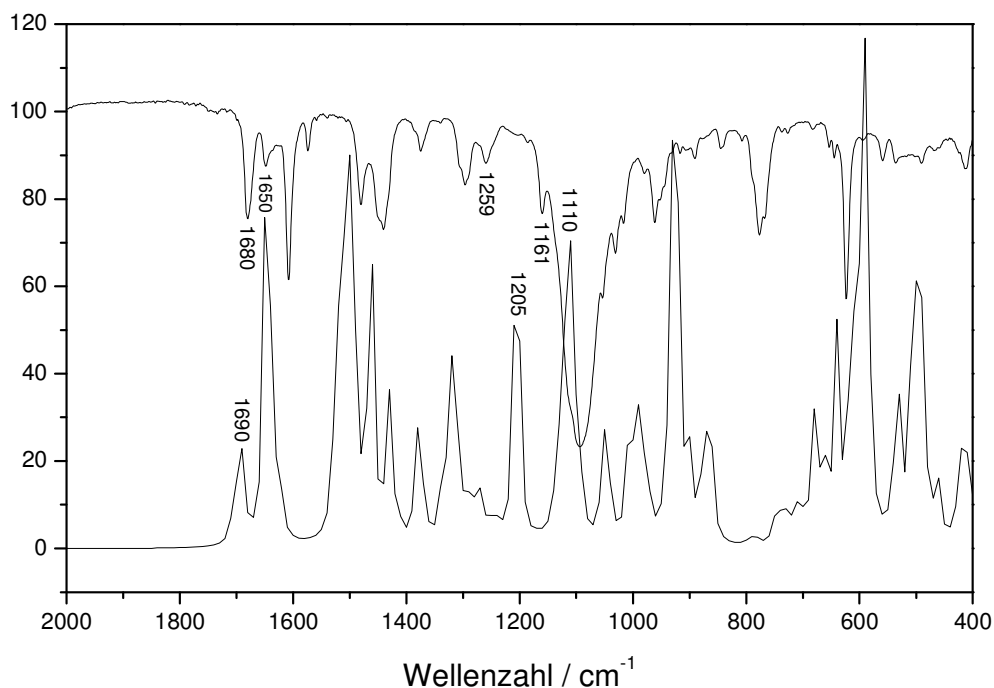


Abb. IV.19: Vergleich des experimentellen IR-Spektrums von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2]$ (oben) mit dem berechneten IR-Spektrum von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA-O})(\text{OH})]$ (unten).

Insgesamt stimmt das berechnete Spektrum mit dem experimentellen gut überein, allerdings weist das berechnete Spektrum des hydroxylierten Komplexes eine starke Bande bei 1205 cm^{-1} auf, die im experimentellen Spektrum fehlt. Diese Bande hat hauptsächlich C-O-Streckschwingungscharakter, was darauf hindeutet, dass während der Reaktion des DMPA-Cu(I)-Komplexes mit Sauerstoff keine Hydroxylierung des aromatischen Rings stattgefunden hat. Es wäre allerdings auch denkbar, dass die C-O-Bande im experimentellen Spektrum auf 1259 oder 1161 cm^{-1} verschoben ist oder gänzlich von der Perchlorat-Bande überdeckt wird, zumal auch die Bande bei 1110 cm^{-1} im experimentellen Spektrum einen C-O-Streckschwingungsanteil hat. Da die Bande bei 1161 cm^{-1} sowohl im bis(μ -Methanolato)- als auch leicht verschoben im Cu(I)-Komplex auftaucht, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Um den Bereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} Wellenzahlen besser auswerten zu können, der von der breiten Perchlorat-Bande überdeckt wird, muss das Gegenion

ausgetauscht werden. Daher wurde der Hexafluorophosphat-Komplex (PF_6) des Cu(I)-DMPA dargestellt und mit Sauerstoff in Methanol zum Cu(II)-Komplex umgesetzt. Analog zum Perchlorat-Komplex wurde eine grüne Lösung erhalten, aus der ein blauer Feststoff ausfiel, der als bis-Methanolato-Komplex identifiziert wurde. Dieser wurde abgetrennt und aus der Lösung ein grüner Feststoff isoliert.

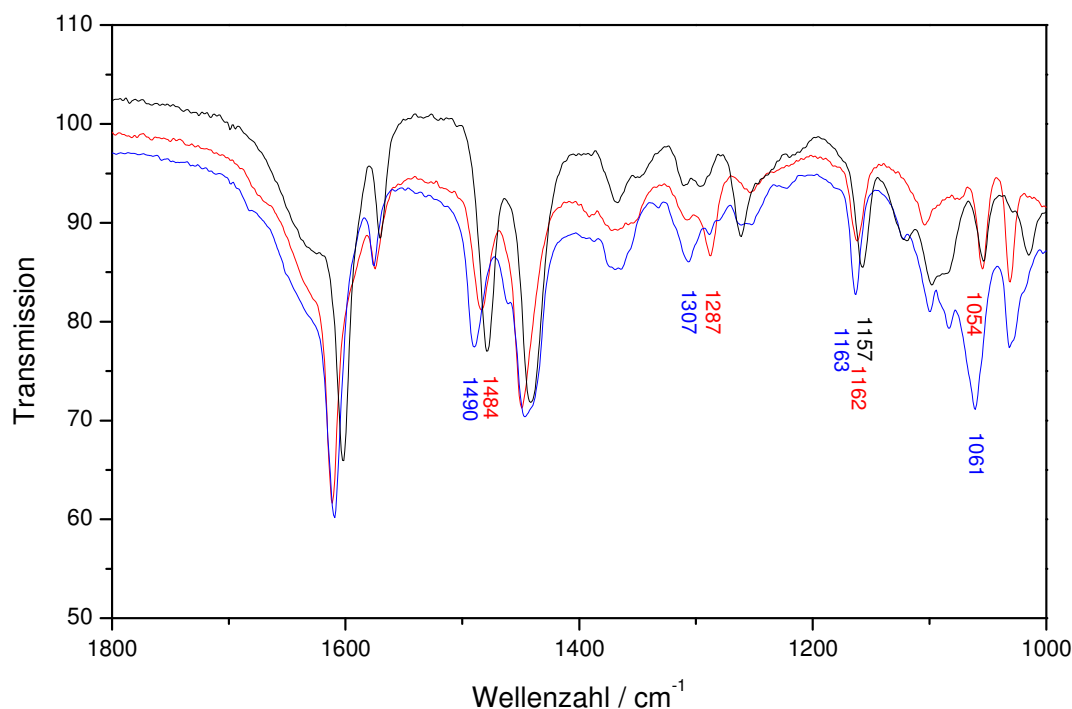


Abb. IV.20: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ (schwarz) und seiner Oxidationsprodukte. Bis-Methanolato-Komplex: blau, grünes Hydroxylierungsprodukt: rot.

In Abbildung IV.20 werden die IR-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ sowie des zugehörigen bis-Methanolato-Komplexes und des grünen Produktes aus der Reaktion mit Sauerstoff verglichen. Der Bereich von 1000 bis 1800 cm^{-1} ist dargestellt. Analog zum Perchlorat-Komplex (vgl. Abb. IV.18) erkennt man markante Unterschiede wie die unterschiedliche Lage der Banden bei 1484/1490 cm^{-1} und 1287/1307 cm^{-1} in den beiden Cu(II)-Komplexen. Des Weiteren ist in allen drei Spektren eine Bande um 1160 cm^{-1} zu sehen. Das bedeutet, dass dies nicht die Bande mit hohem C-O-Streckschwingungsanteil sein kann, wie sie nach DFT-Rechnungen

bei 1205 cm^{-1} gefunden wurde. Eine derartige Bande dürfte im Cu(I)-Komplex nicht auftauchen.

Es war weiterhin zu überprüfen, ob die Bande des Perchlorats eine C-O-Bande überdeckt. Wie man in den IR-Spektren der PF_6 -Komplexe sieht, gibt es keine Bande, die nur im Spektrum des grünen Oxidationsproduktes auftaucht. Das macht deutlich, dass im grünen Reaktionsprodukt kein Angriff auf den aromatischen Ring stattgefunden hat, also nicht hydroxyliert wurde.

Es stellte sich die Frage, welche Struktur das grüne Oxidationsprodukt hat. Zur Klärung dieser Frage wurden Azid-Komplexe der Kupfer-DMPA-Systeme hergestellt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Der entsprechende Kupfer-DMPA-Komplex wurde in Methanol gelöst und mit Natriumazid versetzt. Nach einer halben Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und Acetonitril zugegeben, worin sich die Azid-Komplexe lösen, Natriumazid hingegen nicht. Es wurde erwartet, dass im Falle des bis-Methanolato-Komplexes die Methanol-Reste durch Azid, welches stärker an Kupferzentren koordiniert, ausgetauscht werden, was zu einem bis(μ -Azido)-Komplex führen würde. Das gleiche würde in einem bis(μ -Hydroxo)-Komplex passieren. In einem (μ -Phenolato- μ -Hydroxo)-Komplex hingegen würde nur das eine gebundene Hydroxid-Ion gegen Azid ausgetauscht werden, was in einem (μ -Phenolato- μ -Azido)-Komplex resultiert. In einem bis(μ -Azido)-Komplex sollte eine Aufspaltung der N-N-Streckschwingungsbande zu erkennen sein, in einem (μ -Azido)-Komplex hingegen nicht.

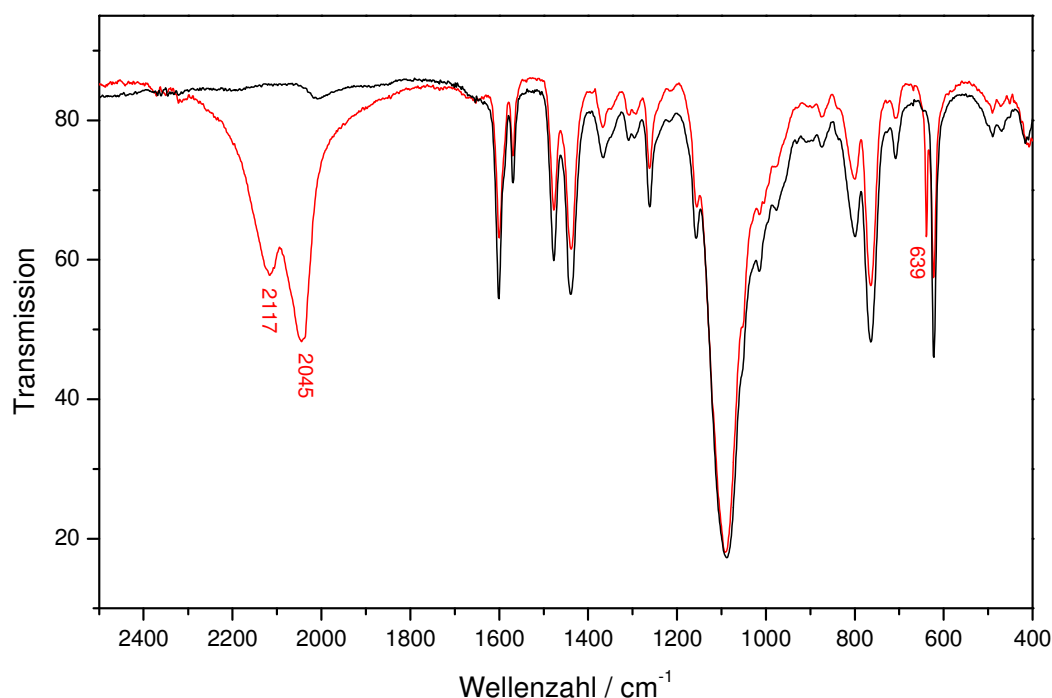


Abb. IV.21: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz) und des entsprechenden Azid-Komplexes (rot).

In Abbildung IV.21 sind die Infrarot-Spektren des Cu(I)-DMPA-Komplexes und des Cu(I)-DMPA-Azido-Komplexes dargestellt. Wie man sieht, sind die beiden Spektren bis auf drei Banden genau gleich. Es ist die antisymmetrische Valenzschwingung des Azids, die aufgespalten ist, bei 2117 und 2045 cm^{-1} und die Azid-Deformationsschwingung bei 639 cm^{-1} . Die Aufspaltung der Valenzschwingungs-Bande erscheint sehr groß. Es muss in Betracht gezogen werden, dass die Bande bei 2045 cm^{-1} von an den Komplex gebundenem Azid stammt,^[81] die Bande bei 2117 cm^{-1} von freiem Azid ($\nu_{\text{asymm.}}(\text{N}_3)$ in $\text{NaN}_3 = 2120 \text{ cm}^{-1}$).

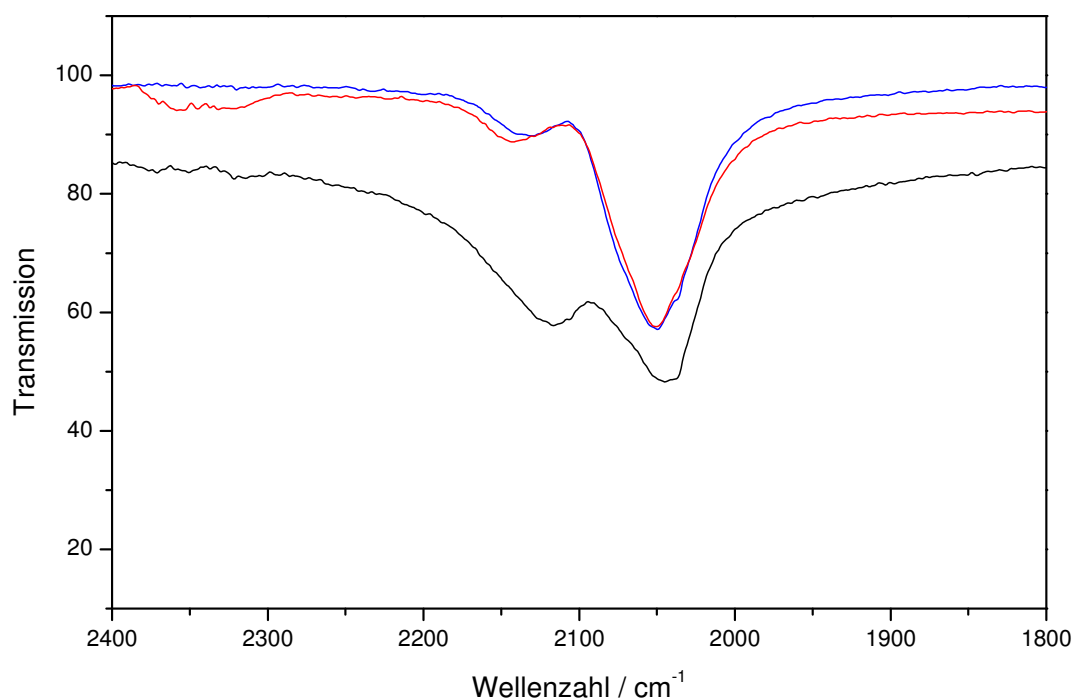


Abb. IV.22: Vergleich der IR-Spektren der DMPA-Azido-Komplexe: $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})(\text{N}_3)_x](\text{ClO}_4)_2$ (durchgezogen), $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})(\text{N}_3)_y](\text{ClO}_4)_2$ (rot), $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{X})_2(\text{N}_3)_z](\text{ClO}_4)_2$ (blau).

In Abbildung IV.22 sind die Infrarot-Spektren der Azido-Komplexe des DMPA-Systems im Bereich zwischen 1800 und 2400 Wellenzahlen dargestellt. In allen drei Spektren erkennt man zwei Banden: eine bei ca. 2050 cm^{-1} und eine bei ca. 2120 cm^{-1} . Der große Abstand der beiden Banden lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass es sich nicht um eine Aufspaltung einer einzelnen Bande handelt, sondern um zwei unterschiedliche Banden, die gebundenem Azid (2050 cm^{-1}) und freiem Azid (2120 cm^{-1}) zugewiesen werden können (NaN_3 : breite Bande bei ca. 2120 cm^{-1}). Eine Aufspaltung der Bande bei 2050 cm^{-1} kann nicht beobachtet werden. Dies lässt zwei Schlüsse zu: Entweder bindet tatsächlich nur ein Azid-Ion an jeden Komplex, oder die Bande zeigt trotz Bindung von zwei Azid-Ionen keine Aufspaltung. In jedem Fall ist die Analyse der Infrarot-Spektren der Azido-Komplexe nicht bei der Strukturaufklärung des grünen Oxidationsproduktes hilfreich.

Die Raman-Spektren der Azido-Komplexe sind zu schlecht aufgelöst und lassen daher keine Analyse zu.

IV.3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Ermittlung der Koordinationssphäre der Kupfer-Zentren im grünen Oxidationsprodukt des $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})]$ -Komplexes soll die Analyse der UV/Vis-Spektren herangezogen werden. Zum einen werden die Spektren der Azido-Komplexe untersucht, um mögliche Unterschiede zwischen dem bis-Methanolato-Komplex und dem grünen Produkt herauszuarbeiten. Zum anderen soll untersucht werden, ob eine Umsetzung des bis(μ -Methanolato)-Komplexes mit Hydroxid-Ionen zum gleichen UV/Vis-Spektrum führt, wie es das grüne Oxidationsprodukt ausweist, was ein starkes Indiz für einen bis(μ -Hydroxo)-Komplex wäre.

Die UV/Vis-Spektren der Cu(II)-DMPA-Azido-Komplexe sind in Abbildung IV.23 dargestellt:

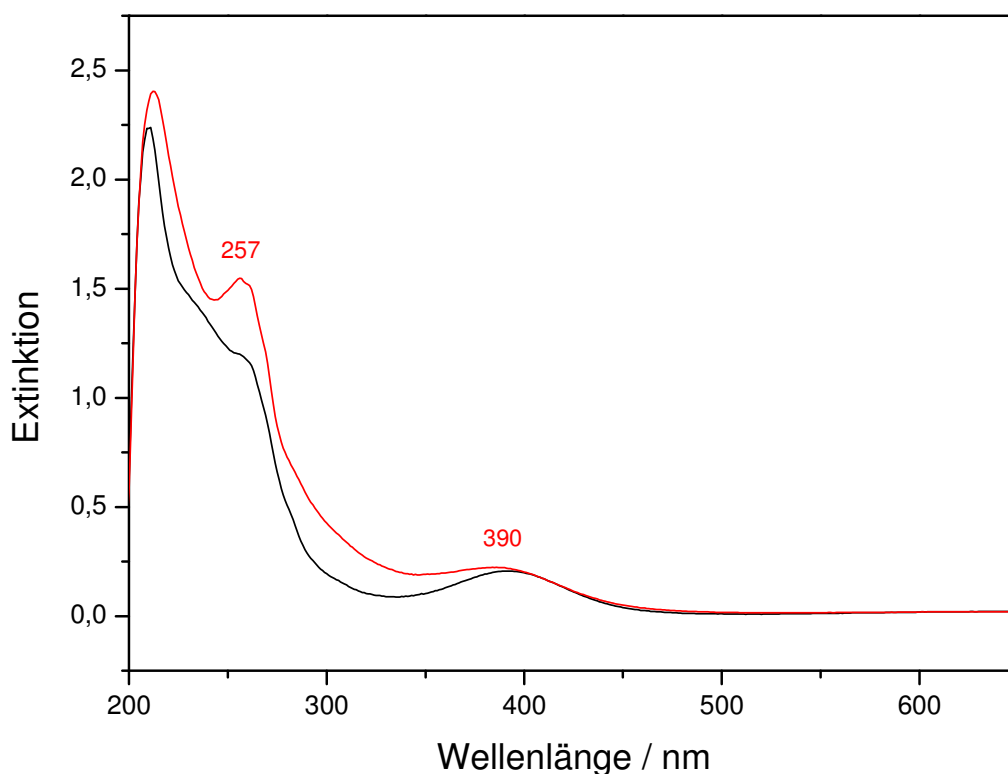


Abb. IV.23: UV/Vis-Spektren der Cu(II)-Azido-Komplexe des DMPA-Systems in Methanol. Gebildet aus $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (schwarz), gebildet aus $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (rot).

Sowohl der Azid-Komplex, der aus dem Cu(II)-bis(μ -Methanolato)-Komplex gebildet wurde, als auch der Azid Komplex, der aus dem grünen Oxidationsprodukt hervorgegangen ist, weisen im UV/Vis-Spektrum eine Bande bei 390 nm auf. Diese Bande resultiert aus einem $\text{N}_3 \rightarrow \text{Cu(II)}$ -Charge-Transfer-Übergang. Man erkennt in beiden Komplexen keine zusätzliche Bande um 360 nm, die auf einem Phenolato $\rightarrow \text{Cu(II)}$ -Übergang schließen lassen würde.

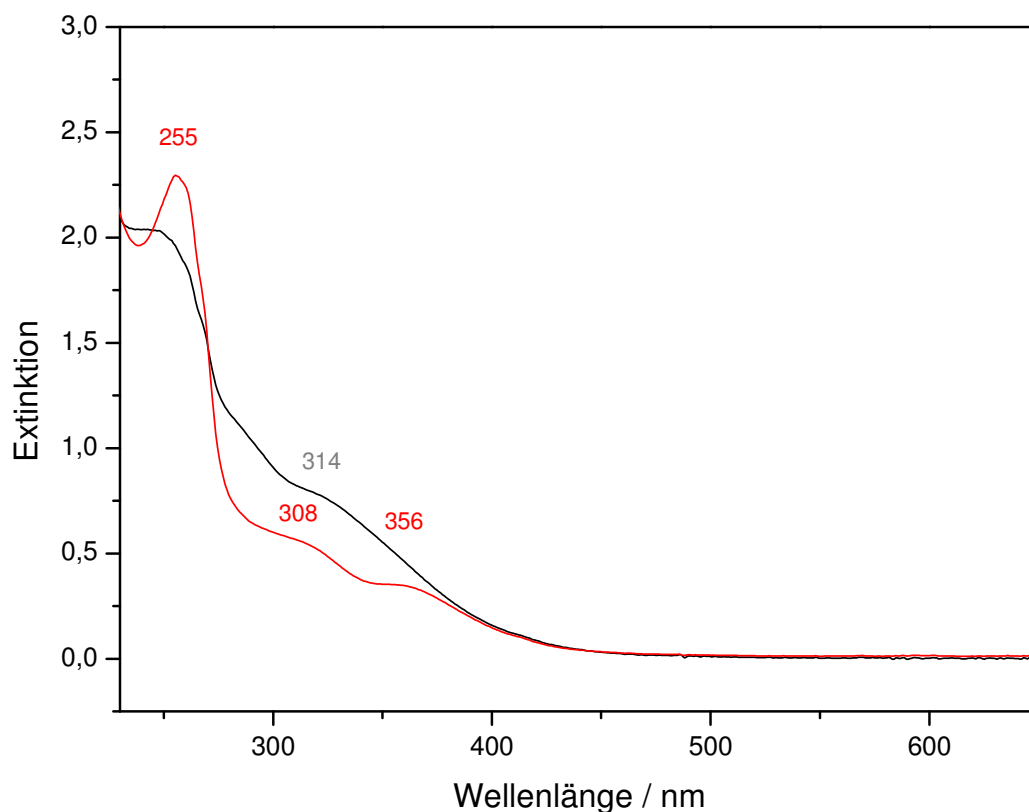


Abb. IV.24: Vergleich der UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ (schwarz) und des grünen Oxidationsproduktes (rot) in Methanol.

In Abbildung IV.24 sind die UV/Vis-Spektren des Cu(I)-DMPA-Komplexes sowie des grünen Oxidationsproduktes, das aus der Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit Sauerstoff resultiert, dargestellt. Man sieht, dass sich während der Oxidation eine neue Bande bei 356 nm ausbildet und die Bande bei 314 nm im Spektrum des Cu(I)-Komplexes auf 308 nm verschoben wird. Die Bande bei 356 nm hat die typische Lage eines Phenoxo \rightarrow Cu(II)-Übergangs,^[82] aber auch ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex könnte eine derartige Bande ausbilden.^[82, 83] Des Weiteren spricht ein vergleichbar kleiner molarer Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 1700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ eher für einen bis(μ -Hydroxo)-Komplex.

Eine weitere Möglichkeit zu klären, ob das grüne Oxidationsprodukt ein bis(μ -Hydroxo)- oder ein (μ -Phenolato- μ -Hydroxo)-Komplex ist, besteht darin, den bis(μ -Methanolato)-Komplex mit einem Überschuss an Hydroxid-Ionen zu versetzen und die Änderung des UV/Vis-Spektrums zu beobachten. Es wird erwartet, dass die Methanolat-Reste nach und nach durch OH-Ionen ausgetauscht werden und sich ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex bildet. Wenn sich das gleiche Spektrum wie das des grünen Oxidationsprodukts ausbildet, ist das ein starker Hinweis darauf, dass es sich bei dem Produkt um den bis(μ -Hydroxo)-Komplex handelt, denn ein (μ -Phenolato- μ -Hydroxo)-Komplex sollte sich im UV/Vis-Spektrum unterscheiden.

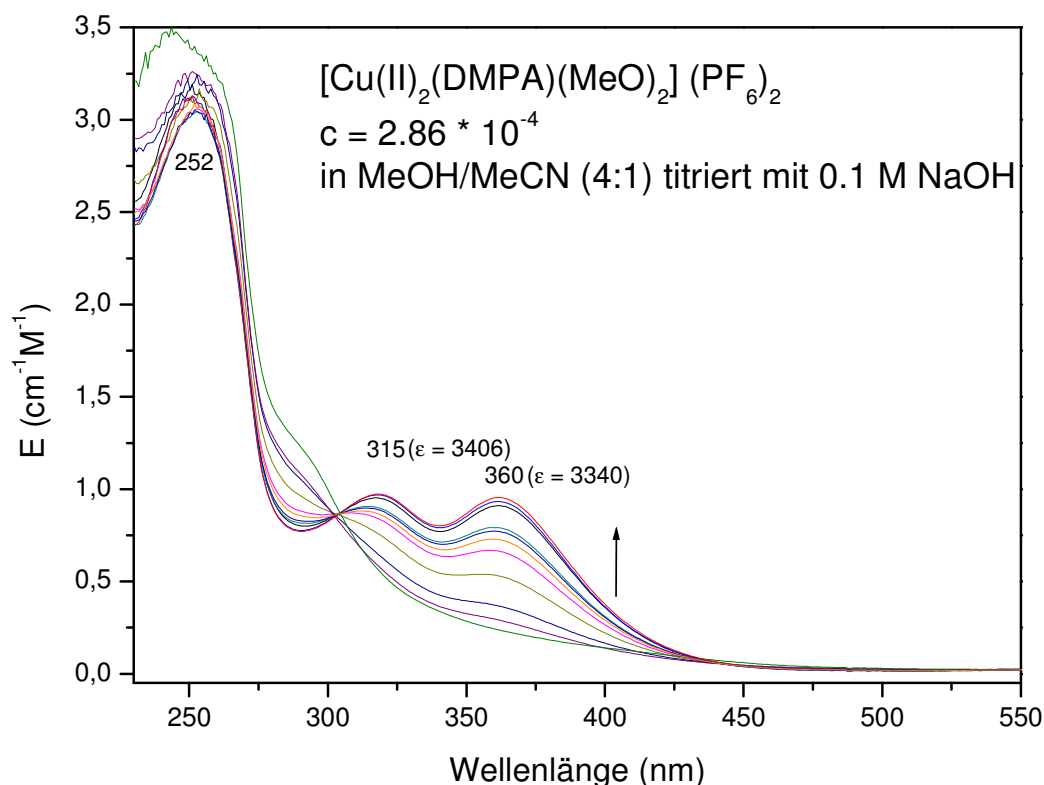


Abb. IV.25: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{PF}_6)_2$ während der Titration mit 0.1 M NaOH.

In Abbildung IV.25 ist die Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{MeO})_2](\text{PF}_6)_2$ in einem 4:1-Gemisch aus Methanol und Acetonitril

während der Titration mit 0.1 M Natronlauge dargestellt. Man erkennt deutlich, wie sich bei Zugabe von Natronlauge zwei Banden (315 und 360 nm) ausbilden. Diese Banden werden einem bis(μ -Hydroxo)-Komplex zugeordnet, der sich während der Titration gebildet haben sollte.^[82, 83] Die Bandenstruktur ist der des grünen Oxidationsproduktes sehr ähnlich.

Es gibt also mehrere Hinweise darauf, dass der Cu(I)-DMPA-Komplex unter Sauerstoffeinfluss keine aromatische Hydroxylierung des Ringes ausführt: Es ist keine C-O-Bande im IR- oder Raman-Spektrum zu erkennen und das UV/Vis-Spektrum eines mit NaOH umgesetzten bis(μ -Methanolato)-Komplexes zeigt große Ähnlichkeit zum Reaktionsprodukt. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass das grüne Oxidationsprodukt der bis(μ -Hydroxo)-Komplex $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{OH})_2](\text{X})_2$ ist.

Die Reaktion von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in Methanol führt also zum entsprechenden Cu(II)₂-bis(μ -Hydroxo)-Komplex. Wie aber sieht der Reaktionsverlauf aus, wenn keine Protonen aus dem Lösungsmittel zur Verfügung stehen? Wie reagiert der Kupfer(I)-DMPA-Komplex in aprotischen Lösungsmitteln?

Um diese Fragen zu klären, wurde die Oxidation des Cu(I)-Komplexes in Dichlormethan durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Dafür wurde der erhaltene Kupfer(II)-Komplex mit EDTA gerührt, um das Kupfer herauszulösen und anschließend wurde der Ligand mit Dichlormethan aus der Lösung extrahiert.

Das NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 9.99 und 10.10 im Verhältnis 8:1, die darauf schließen lassen, dass zwei unterschiedliche Aldehyde entstanden sind. Karlin beschrieb 2006 ebenfalls Aldehyd-Bildung in der Reaktion seines an der 2-Position bereits hydroxylierten XYL-Systems mit Sauerstoff.^[84] In diesem Fall konnte sich allerdings eine Hydroperoxo-Spezies ausbilden, die dann den Liganden in Benzyl-Stellung angreift. Auch Casella beschreibt die Bildung von Aldehyden bei Umsatz des Cu(II)₂-L-55-Komplexes mit H₂O₂.^[85] Dieser Komplex weist genau wie

das DMPA-System 5-gliedrige Chelatringe auf. Möglicherweise können sich auf ähnliche Weise auch im DMPA-System Aldehyde mit der folgenden Struktur bilden:

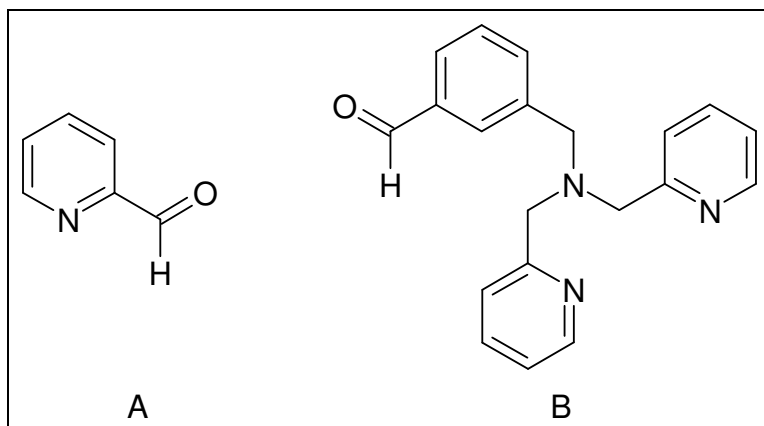


Abb. IV.26: Produkte der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in Dichlormethan.

Zur Unterstützung dieser Vermutung wurde ein Massenspektrum der Reaktionsprodukte aufgenommen. Neben dem eingesetzten DMPA-Liganden ($m/z = 500.6$, berechnet: 500.3) finden sich in der Tat Peaks bei $m/z = 317.2$ (Aldehyd B, berechnet: 317.4), 225.1 ($\text{B} - \text{CH}_2\text{-Py}$, berechnet: 225.3), 119.1 ($\text{B} - \text{N}(\text{CH}_2\text{-Py})_2$, berechnet: 119.1) und 107.1 (Aldehyd A, berechnet: 107.1).

Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass die beiden postulierten Aldehyde A und B bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in aprotischen Lösungsmitteln entstehen. Eine detaillierte Analyse des Gemisches steht jedoch noch aus.

IV.4 Fazit

Es wurden drei unterschiedliche symmetrische Liganden dargestellt, zwei 4-zählige und ein 6-zähliger Ligand. Die beiden 4-zähligen Liganden bilden in Reaktion mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Perchlorat einkernige Komplexe, wohingegen der 6-zählige Ligand einen zweikernigen Komplex bildet. Alle Kupfer(I)-Komplexe wurden mit Sauerstoff oxidiert und sowohl Edukte als auch Produkte eingehend spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die beiden mononuklearen Komplexe deutlich unterschiedlich verhalten. Während das imin-C2-System möglicherweise einen Methanolato-Komplex bildet, der keine Absorption im Vis-Spektrum zeigt, formt das amin-C2-System schon als Kupfer(I)-Komplex eine Spezies, die deutliche Absorption bei 344 nm zeigt und mit Sauerstoff in Methanol und Acetonitril unterschiedlich reagiert.

Es stellt sich die Frage, warum die beiden C2-Systeme mononukleare Komplexe bilden. Man sollte erwarten, dass das imin-C2-System den Kupfer(I)-Komplex analog zum DAPA bildet. Die Kristallstruktur des Cu(I)-DAPA zeigt, dass sich ein zweikerniger Komplex bildet, dessen „Arme“ zu den Seiten stehen, um größtmöglichen Abstand voneinander zu realisieren. Im imin-C2-System lagert sich das Kupfer-Ion zwischen die „Arme“. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der Geometrie der Liganden zu suchen: Da der Abstand zwischen den Stickstoffatomen im imin-C2-System um ein Kohlenstoffatom gegenüber dem DAPA verkürzt ist (2 C-Atome statt 3 C-Atome), kann ein Kupfer-Ion im imin-C2-System zwischen den Armen von drei Stickstoff-Donoren koordiniert werden. Offenbar ist der Chelat-Effekt hier so stark, dass sich kein binuklearer Komplex bildet. Eine vierfach-Koordination ist aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Pyridin-Ringe unwahrscheinlich.

Die gleichen Überlegungen gelten für das amin-C2-System. Aufgrund der höheren Flexibilität der Arme gegenüber dem imin-C2-System (im imin-C2-System ist die

Beweglichkeit der Arme durch die C=N-Doppelbindung eingeschränkt) ist hier eine dreifach-Koordination energetisch wahrscheinlich noch günstiger.

Denkbar ist, dass durch unterschiedliche Synthesebedingungen der Kupferkomplexe auch binukleare Komplexe gebildet werden können. So könnte z.B. versucht werden, eine Lösung des Liganden langsam in eine konzentrierte Lösung von $[\text{Cu(I)}(\text{H}_3\text{CCN})_4]\text{ClO}_4$ zuzugeben. Da das Hauptaugenmerk in diesem Teil der Arbeit jedoch auf dem DMPA-System liegt, wurden keine weiteren Syntheseveruche mit dem imin-C2- oder amin-C2-System unternommen.

Der 6-zählige Ligand DMPA wurde ebenfalls zum Kupfer(I)-Komplex umgesetzt und mit Sauerstoff oxidiert. Dabei entstanden zwei Produkte: 1) ein bis(μ -Methanolato)-Kupfer(II)-Komplex und 2) ein bis(μ -Hydroxo)-Kupfer(II)-Komplex. Von ersterem war es möglich, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Letzterer konnte durch Analyse des entsprechenden Azid-Komplexes und Behandlung des bis(μ -Methanolato)-Komplexes mit NaOH nachgewiesen werden.

Es stellt sich nun die Frage, warum der Kupfer(I)-DMPA-Komplex mit Sauerstoff nicht wie der analoge XYL-Komplex von Karlin et al. oder der DAPA-Komplex (siehe Kapitel III) eine aromatische Ringhydroxylierung ausführt. Casella behauptet diesbezüglich, dass die elektronische Struktur dafür ausschlaggebend sei.^[82] Im Kupfer(I)-XYL-Komplex bilden sich 6-gliedrige Chelat-Ringe aus. Im Kupfer(I)-DMPA-Komplex 5-gliedrige. Ein 5-gliedriger Ring habe eine höhere Donor-Stärke als ein 6-gliedriger, so Casella. Dieser elektronische Unterschied würde die Ringhydroxylierung entscheidend beeinflussen.

Viel entscheidender scheint jedoch der Einfluss der Geometrie. Nach Bildung eines Peroxo-Intermediates muss ein elektrophiler Angriff des Peroxids auf den aromatischen Ring stattfinden. Dazu müssen die entsprechenden Orbitale in räumliche Nähe gebracht werden, was nur möglich ist, wenn der Komplex ein gewisses Maß an Flexibilität aufweist. Das DMPA-System weist diese Flexibilität nicht auf, so dass eine intramolekulare Hydroxylierung nicht möglich ist.

Um diese Vermutung zu untermauern, wurde die Struktur des Peroxo-Komplexes mit Hilfe von Gaussian 03 optimiert. Zur Optimierung wurden das B3LYP Funktional und der LanL2DZ Basissatz verwendet. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung IV.27 dargestellt.

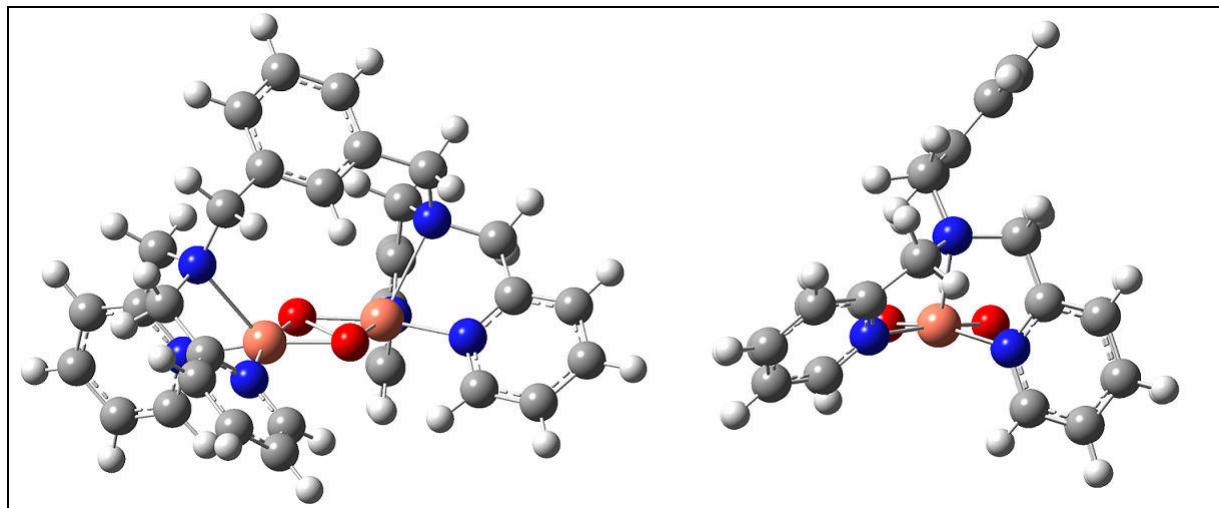


Abb. IV.27: Optimierte Struktur von $[\text{Cu(II)}_2(\text{DMPA})(\text{O}_2^{2-})]^{2+}$, $S = 1$.

Wie man in Abbildung IV.27 erkennt, steht der aromatische Ring ähnlich wie in der erhaltenen Kristallstruktur des bis(μ -Methanolato)-Komplexes in einem Winkel von ca. 60° auf der Cu_2O_2 -Ebene. So ist es nicht möglich, dass eines der unbesetzten Peroxid-Orbitale mit dem π -Orbital des Xyl-Rings überlappt. Eine Hydroxylierung am Ring ist also ausgeschlossen, was auch die Experimente zeigten.

Es stellt sich die Frage, wie das System stattdessen nach der Bindung von Sauerstoff weiterreagiert. In protischen Lösungsmitteln wird sich ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex bilden, wie auch im vorhergehenden Kapitel gezeigt.

In aprotischen Lösungsmitteln hingegen ist dieser Weg kaum möglich. Eine Analyse der Produkte der Reaktion von $[\text{Cu(I)}_2(\text{DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in Dichlormethan ergab, dass der Ligand in den Benzyl-Stellungen angegriffen wird und sich die entsprechenden Aldehyde bilden.

V Asymmetrische Liganden

V.1 Einleitung

Im Jahr 2006 gelang es Matoba et al. die Kristallstruktur einer Tyrosinase des Bakteriums *Streptomyces Castaneoglobisporus* mit einer Auflösung von 1.4 Å zu bestimmen.^[27] Schon vorher war anhand von spektroskopischen und mechanistischen Befunden klar, dass das aktive Zentrum dem des Hämocyanins sehr ähnlich sein muss.^[34, 75] Außerdem war aufgrund von Vergleichen mit einem Modellsystem von Kitajima und Moro-oka ersichtlich, dass die oxy-Form der Tyrosinase Sauerstoff in einer side-on verbrückenden Geometrie bindet.^[86] Diese Vermutung wurde später durch die Kristallstrukturen der oxy-Form des Hämocyanins von Mollusken und Arthropoden bestätigt. Matoba et al. konnten zeigen, dass in der Tyrosinase von *Streptomyces Castaneoglobisporus* die gleiche Geometrie verwirklicht ist.^[27] Auch in Catechol-Oxidase wird aufgrund von spektroskopischen Studien eine side-on verbrückende Bindung von Peroxid angenommen, eine Kristallstruktur gibt es von diesem Intermediat bisher allerdings nicht.^[20, 87] Somit kann davon ausgegangen werden, dass in allen Typ-3-Kupferproteinen Sauerstoff in gleicher Weise gebunden wird.

Die Kristallstruktur der Tyrosinase zeigte weiterhin, dass das aktive Zentrum nicht symmetrisch aufgebaut ist, sondern leichte Asymmetrie aufweist. Beide Cu-Atome werden durch drei Histidin-Reste koordiniert, die in α -Helices eingebunden sind (mit Ausnahme von His54). CuA wird koordiniert durch His38, His54 und His63, das zweite Kupferion CuB durch His190, His194 und His216. In den in dieser Arbeit entwickelten Liganden sind die beiden Kupferatome ebenfalls durch Stickstoff-Donoren koordiniert. Die Liganden erinnern mit ihren Pyridin-Armen an den XYL-Liganden von Karlin, sind allerdings in unterschiedlichem Maße asymmetrisch gestaltet (siehe Abbildung 1). Die zugehörigen binuklearen Kupfer(I)-Komplexe der Liganden sind in der Lage, Sauerstoff zu binden und so ein Peroxo-Intermediat zu

bilden. Die Cu_2O_2 -Ebene hat dabei abhängig von der Struktur der Liganden eine unterschiedliche räumliche Anordnung bzgl. des aromatischen Rings, was die Orbitalwechselwirkungen zwischen Aren und Peroxid und damit den Reaktionsweg und das Reaktionsprodukt stark beeinflusst.

Cu(I)-Komplexe wie das XYL-System von Karlin et al. oder das DAPA-System (siehe Kapitel III) binden Sauerstoff und bilden so ein Peroxo-Intermediat. Anschließend greift das Peroxid elektrophil den Xylyl-Spacer an und bildet nach einem Protonentransfer das an der 2-Position des Rings hydroxylierte Endprodukt. Diese Hydroxylierung kann spektroskopisch *en detail* analysiert werden, wodurch viele Erkenntnisse z.B. über die Kinetik erlangt werden können, die auch auf die Tyrosinase-Reaktion übertragen werden können. Die eigentliche Reaktion der Tyrosinase hingegen ist eine katalytische Hydroxylierung eines externen Substrats, das an das aktive Zentrum des Enzyms „andockt“, dann hydroxyliert wird und schließlich wieder abdiffundiert. Diese katalytische Reaktion nachzuahmen ist das eigentliche Ziel der Forschung an dieser Art Modell-Komplexen. Zweifelsohne ist es von Bedeutung, dafür den genauen Mechanismus der Reaktion zu verstehen.

Zur Hydroxylierung externer Substrate mit Hilfe von Modell-Komplexen ist es notwendig, ein Ligand-System zu entwickeln, das 1) mit Sauerstoff eine Spezies bildet, in der der Sauerstoff stark aktiviert ist, und 2) sicherzustellen, dass der Ligand nicht selbst hydroxyliert wird. Zu diesem Zweck wurden drei Liganden synthetisiert, die das XYL-System von Karlin et al. zum „Vorbild“ haben, allerdings zwei unterschiedliche „Arme“ tragen. Zwei der Liganden haben je einen 2-zähnigen (imin oder amin) und einen 3-zähnigen Arm, der am amin-Stickstoff zwei methyl-verbrückte Pyridin-Reste trägt. Diese Liganden weisen dementsprechend eine starke Asymmetrie auf. Ein weiterer Ligand ist ebenfalls vom XYL-System abgeleitet, weist allerdings drei methyl-verbrückte Pyridine und ein ethyl-verbrücktes Pyridin auf.

Abbildung V.1 zeigt die in dieser Arbeit dargestellten asymmetrischen Liganden.

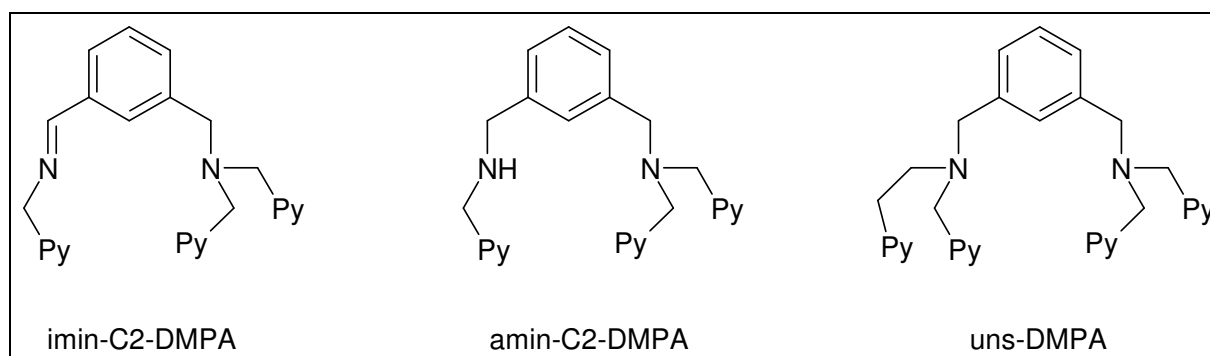


Abb. V.1: Übersicht über die dargestellten asymmetrischen Liganden

V.2 imin-C2-DMPA

V.2.1 Schwingungsspektroskopie

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{imin-C2-DMPA})]\text{ClO}_4$ Komplexes wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung V.2 dargestellt:

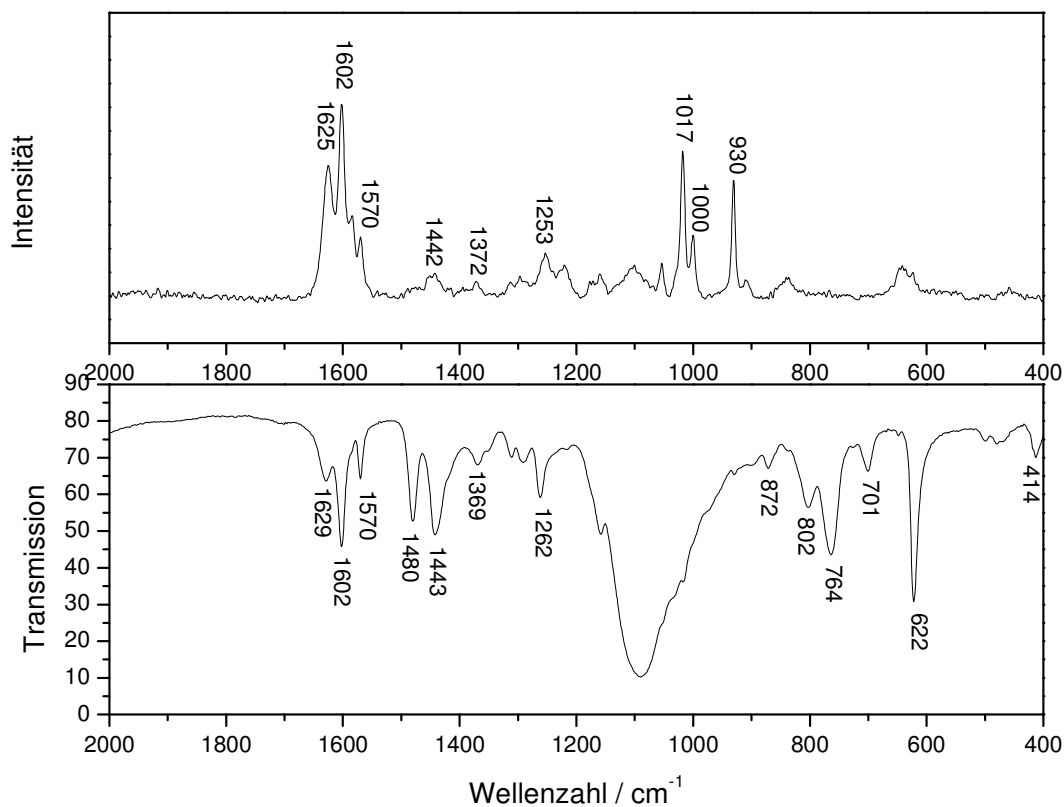


Abb. V.2: Vergleich des IR- und Raman-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{imin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$

Die Banden um 1600 cm^{-1} sind dabei $\nu(\text{C-N})$ -Streckschwingungen zuzuordnen, wobei energetisch hoch liegende Banden von 1625 bzw. 1629 cm^{-1} typisch für C=N -Doppelbindungen sind. Aus DFT-Rechnungen zu binuklearen Kupfer-Komplexen des DAPA- und des DMPA-Systems (siehe Kapitel III.4), die qualitativ auf den imin-C2-Komplex übertragen werden können, kann gefolgert werden, dass die Banden zwischen 1200 und 1500 Wellenzahlen $\nu(\text{C=C})$ -Charakter der aromatischen Ringe haben. Die breite Bande bei ca. 1100 cm^{-1} sowie die scharfe Bande bei 622 cm^{-1} rühren vom Gegenion Perchlorat her. Die Banden zwischen 700 und 900 cm^{-1} sind Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe und die Bande bei 414 Wellenzahlen hat die typische Lage von Cu-N -Schwingungen.

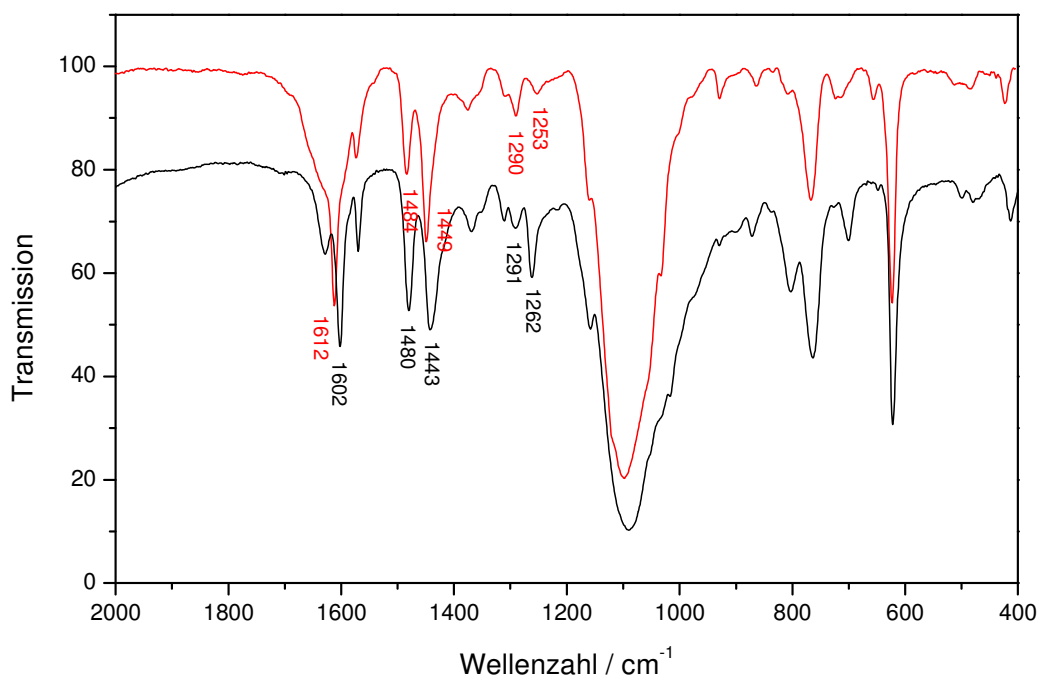


Abb. V.3: Vergleich der IR-Spektren des Cu(I)- (schwarz) und Cu(II)-Komplexes (rot) von imin-C2-DMPA.

Der Vergleich der IR-Spektren des Cu(I)-Komplexes und des Cu(II)-Produktes nach Reaktion mit Sauerstoff des imin-C2-DMPA-Liganden ist in Abbildung V.3

dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es keine großen Unterschiede in den Schwingungsspektren der beiden Kupferkomplexe gibt. Einzig die Bande bei 1262 cm^{-1} im Spektrum des Cu(I)-Komplexes shiftet zu 1253 cm^{-1} Wellenzahlen nach der Reaktion mit Sauerstoff. Des Weiteren sind nur kleine Banden-Verschiebungen zu beobachten.

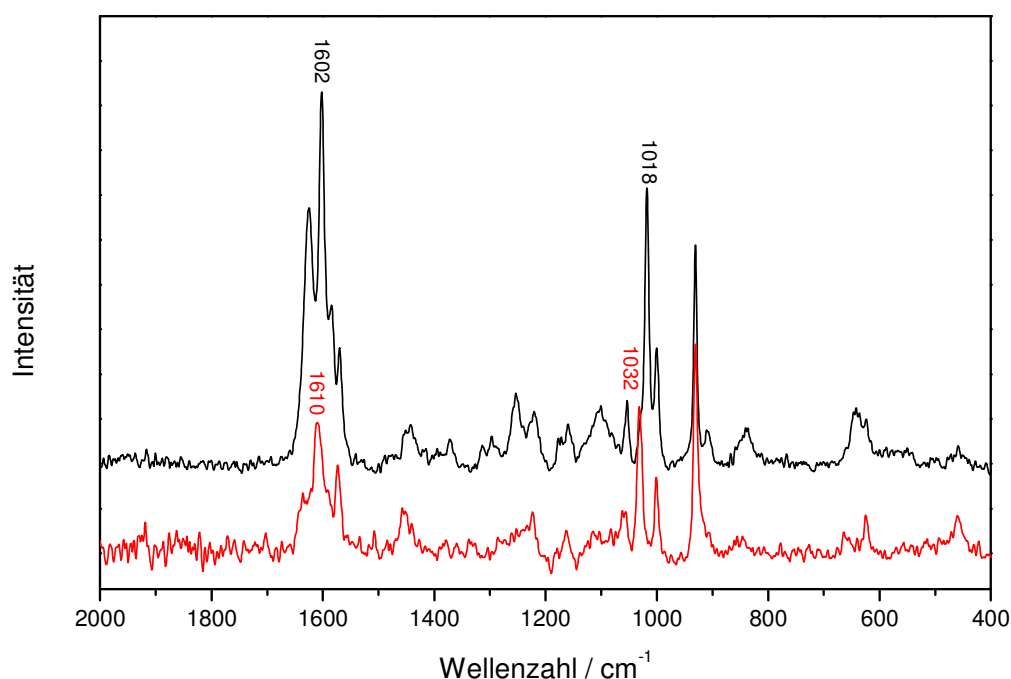


Abb. V.4: Vergleich der Raman-Spektren des Cu(I)- (schwarz) und Cu(II)-Komplexes (rot) von imin-C2-DMPA.

Ein Vergleich der Raman-Spektren des Cu(I)- und Cu(II)-Komplexes von imin-C2-DMPA ist in Abbildung V.4 dargestellt. Wie die IR-Spektren zeigen auch die Raman-Spektren vor und nach der Reaktion mit Sauerstoff keine großen Unterschiede. Es sind kleinere Bandenshifts zu erkennen, allerdings ist das Raman-Spektrum des Produkts weniger gut aufgelöst, was quantitative Vergleiche erschwert. Auffällig ist eine große Bandenverschiebung von 1018 auf 1032 cm^{-1} . Diese Bande ist dem Perchlorat-Gegenion zuzuordnen, welches von der Oxidation nicht beeinflusst werden sollte. Wahrscheinlich liegt der Grund für diese Verschiebung im unterschiedlichen Koordinationsverhalten an Cu(I)- und Cu(II)-Zentren.

V.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

Der Cu(I)-imin-C2-DMPA-Komplex wurde in Dichlormethan gelöst und mit Sauerstoff versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das entstandene Produkt wurde in Acetonitril gelöst. In beiden Lösungsmitteln wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung V.5).

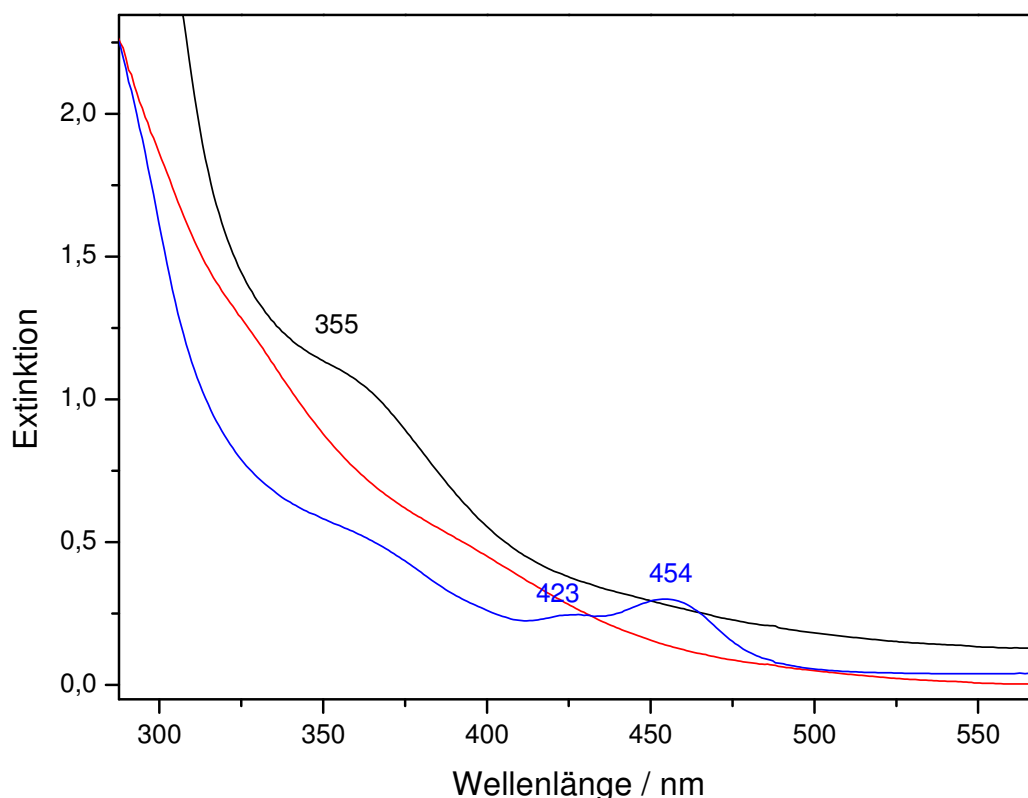


Abb. V.5: Vergleich der UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{imin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ (rot) und des entsprechenden Oxidationsprodukts in Dichlormethan (durchgezogen) sowie in Acetonitril (blau).

Wie man aus dem UV/Vis-Spektrum in Abbildung V.5 erkennen kann, entsteht nach der Umsetzung mit Sauerstoff eine Bande bei 355 nm im Spektrum des Oxidationsproduktes. Diese Bande hat die typische Lage eines Phenoxo \rightarrow Cu(II)-Übergangs. Allerdings kann auch ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex solch eine Bande hervorbringen. Um aufzuklären, welche Art Komplex entstanden ist, wurde das Produkt anschließend in Acetonitril gelöst. Der Phenoxo \rightarrow Cu(II) Charge-Transfer-

Übergang müsste auch in Acetonitril zu sehen sein. Ist ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex entstanden, sollten die koordinierten Hydroxid-Ionen gegen Acetonitril ausgetauscht werden und die Bande müsste verschwinden.

Wie aus Abbildung V.5 ersichtlich verliert die Bande bei 355 nm stark an Intensität, wenn der Cu(I)-Komplex in Acetonitril gelöst wird. Diese Tatsache spricht dagegen, dass Hydroxylierung in großem Umfang stattgefunden hat. Es handelt sich also hauptsächlich um den bis(μ -Hydroxo)-Komplex $[\text{Cu(II)}_2(\text{imin-C2-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass der aromatische Ring in geringem Maße hydroxyliert wurde, denn die 355 nm Bande verschwindet nicht vollständig.

Auffällig ist außerdem, dass in Acetonitril zwei neue Banden bei 423 und 454 nm entstehen. Ob diese Banden allerdings wirklich von einem Acetonitril \rightarrow Cu(II)-Übergang herrühren, muss bezweifelt werden, denn andere zweikernige Kupfer-Komplexe in Acetonitril gelöst zeigen keine Absorption im sichtbaren Bereich (Vgl. Abb. V.17).

V.3 amin-C2-DMPA

V.3.1 Schwingungsspektroskopie

Vom Cu(I)-Komplex des amin-C2-DMPA-Liganden wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung V.7 dargestellt:

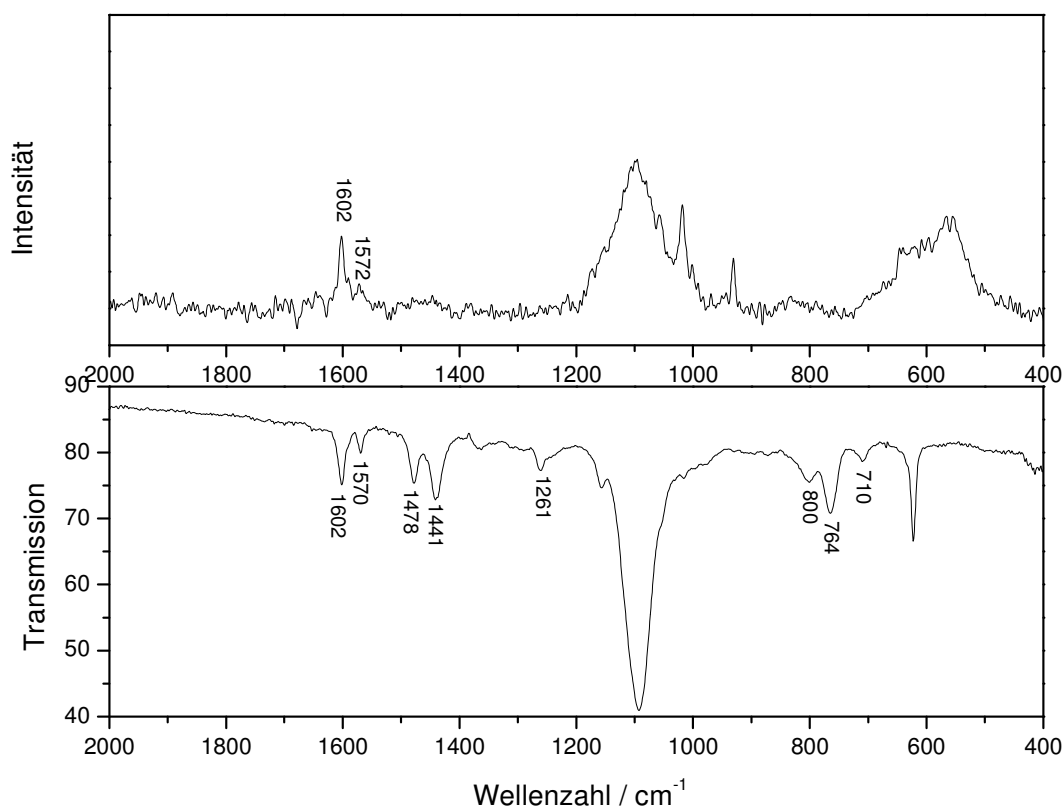


Abb. V.7: Vergleich des IR- und Raman-Spektrums von $[\text{Cu(I)}_2(\text{amin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$.

Es ist im Prinzip die gleiche Bandenstruktur wie im analogen *imin*-Komplex zu beobachten. Die aromatischen Deformationsschwingungen finden sich Bereich von 700 bis 900 cm⁻¹, die Banden zwischen 1200 und 1500 Wellenzahlen haben hauptsächlich $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Charakter. Auffällig ist jedoch der Bereich der C-N-Schwingungen um 1600 cm⁻¹. Die energetisch am höchsten liegende Bande ist bei 1602 cm⁻¹, wodurch zu erkennen ist, dass keine C=N-Doppelbindungen vorliegen,

welche Banden bei noch höheren Wellenzahlen liefern würden, wie im analogen *imin*-Komplex (Kapitel V.2) zu erkennen ist.

Nach der Reaktion mit Sauerstoff in Methanol färbte sich die anfangs gelbe Lösung des Cu(I)-Komplexes rasch grün. Die Lösung wurde eingengt und mit Diethylether wurde ein grüner Feststoff ausgefällt. Die IR-Spektren beider Komplexe sind in Abbildung V.8 miteinander verglichen.

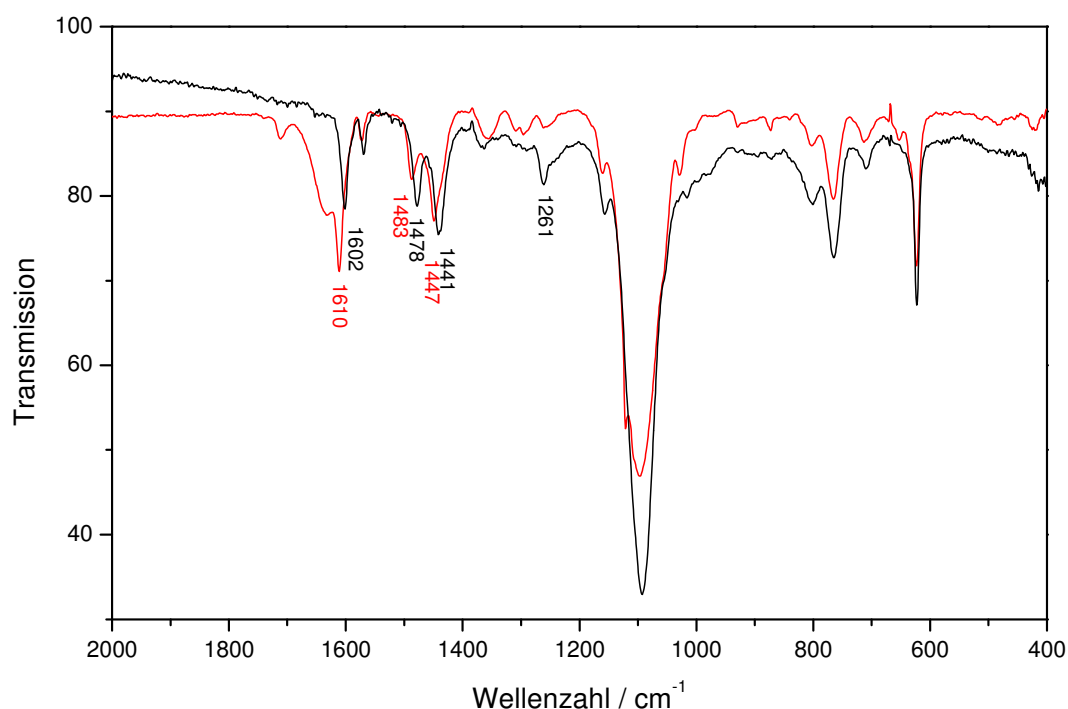


Abb. V.8: Vergleich der IR-Spektren des Cu(I)- (schwarz) und des Cu(II)-Komplexes (rot) von amin-C2-DMPA.

Abbildung V.8 zeigt die IR-Spektren des Cu(I)-Komplexes des amin-C2-DMPA-Liganden sowie des Cu(II)-Produktes nach Reaktion mit Sauerstoff. Wie schon im analogen *imin*-C2-DMPA-System sind nur kleine Unterschiede in den IR-Spektren zu erkennen. Leider sind die Spektren des *amin*-Systems etwas schlechter aufgelöst, aber die Bande bei 1261 cm⁻¹ im Spektrum des Cu(I)-Komplexes scheint auch hier während der Oxidierung zu niedrigeren Wellenzahlen zu shiften. Des Weiteren sind kleinere shifts von 5 bis 8 Wellenzahlen zu beobachten.

V.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Der Cu(I)-amin-C2-DMPA-Komplex wurde in Dichlormethan gelöst und mit Sauerstoff versetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das entstandene Produkt wurde in Acetonitril gelöst. In beiden Lösungsmitteln wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung V.9 dargestellt:

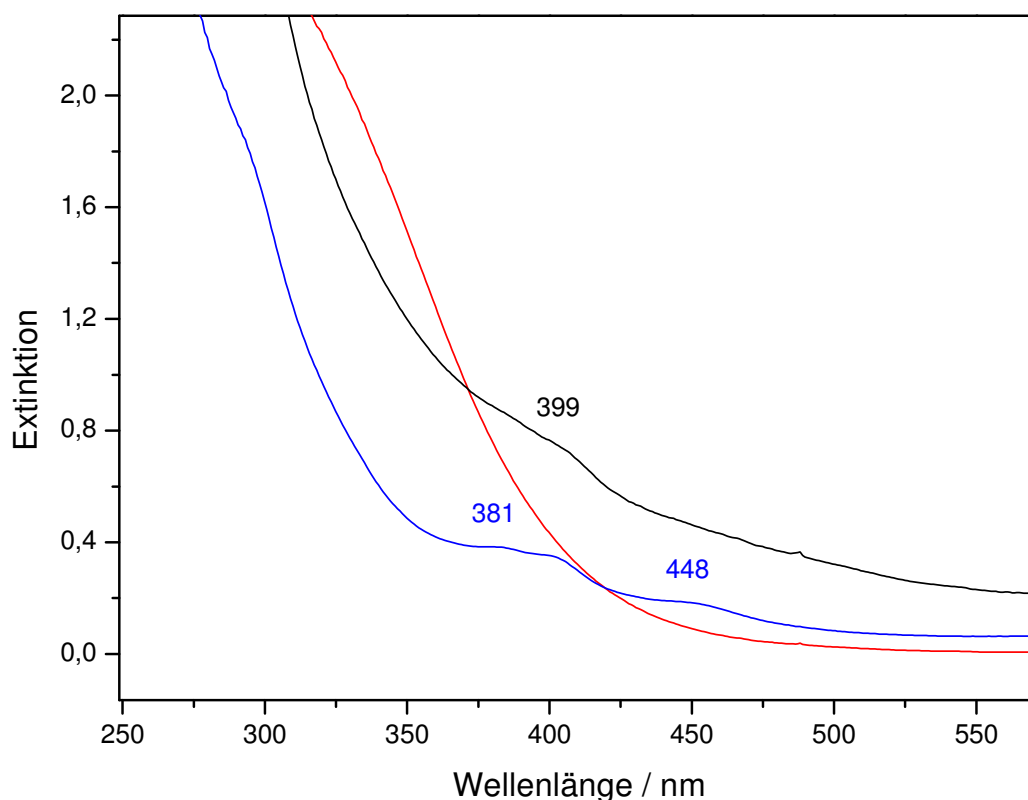


Abb. V.9: Vergleich der UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{amin-C2-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ (rot) und des entsprechenden Oxidationsprodukts in Dichlormethan (durchgezogen) und Acetonitril (blau).

Wie aus den UV/Vis-Spektren in Abbildung V.9 zu erkennen ist, entstehen nach dem Umsetzen des Cu(I)-Komplexes mit Sauerstoff in Dichlormethan zwei neue Banden bei 399 und 381 nm. Diese treten beim Lösen des Oxidationsproduktes in Acetonitril noch besser in Erscheinung. Es stellt sich die Frage, welchen Übergängen diese Banden zuzuordnen sind. Denkbar wäre ein Phenoxo \rightarrow Cu(II) Charge-Transfer-

Übergang, der bedeuten würde, dass Hydroxylierung am aromatischen Ring stattgefunden hat. Auch die Tatsache, dass die Banden in Acetonitril zu erkennen sind, spricht dafür. Von der Energie her liegen die Banden für diesen Übergang im Vergleich mit anderen Systemen recht niedrig (für gewöhnlich beobachtet man solche Übergänge um 360 nm). Die Frage, die sich aufdrängt, ist allerdings, warum zwei Banden zu erkennen sind.

Auffällig ist außerdem die zusätzliche Bande bei 448 nm, die in Acetonitril in Erscheinung tritt. Es ist fraglich, ob sie von einem Acetonitril \rightarrow Cu(II) LMCT herrühren kann, denn vergleichbare zweikernige Kupfer-Komplexe zeigen keine Absorption im sichtbaren Bereich in Acetonitril (Vgl. Abb. V.17).

Es kann nicht endgültig geklärt werden, welche Koordinationsumgebung die Kupferzentren im Oxidationsprodukt aufweisen. Elementaranalyse und Massenspektrum deuten jedoch auf einen μ -Hydroxo- μ -Methanolato-Komplex hin (siehe Syntheseteil II.2.24).

V.4 uns-DMPA

V.4.1 Synthese

Die asymmetrischen Liganden imin-C2-DMPA und amin-C2-DMPA konnten sauber dargestellt und ihre Kupfer-Komplexe spektroskopisch untersucht werden. Sie weisen allerdings beide einen zweizähligen und einen dreizähligen Arm auf, die sich sehr stark voneinander unterscheiden. Sieht man sich hingegen die Kristallstruktur der Tyrosinase an, so kann man nur eine leichte asymmetrische Umgebung der Kupfer-Zentren feststellen. Es ist außerdem auffällig, dass der XYL-Ligand von Karlin et al. in der Lage ist, den aromatischen Ring an der 2-Position zu hydroxylieren, das DMPA-System, das sich nur um ein Kohlenstoffatom zwischen amin-Stickstoff und Pyridin-Ring unterscheidet, jedoch keine Hydroxylierung ausführt (Vgl. Abbildung V.10):

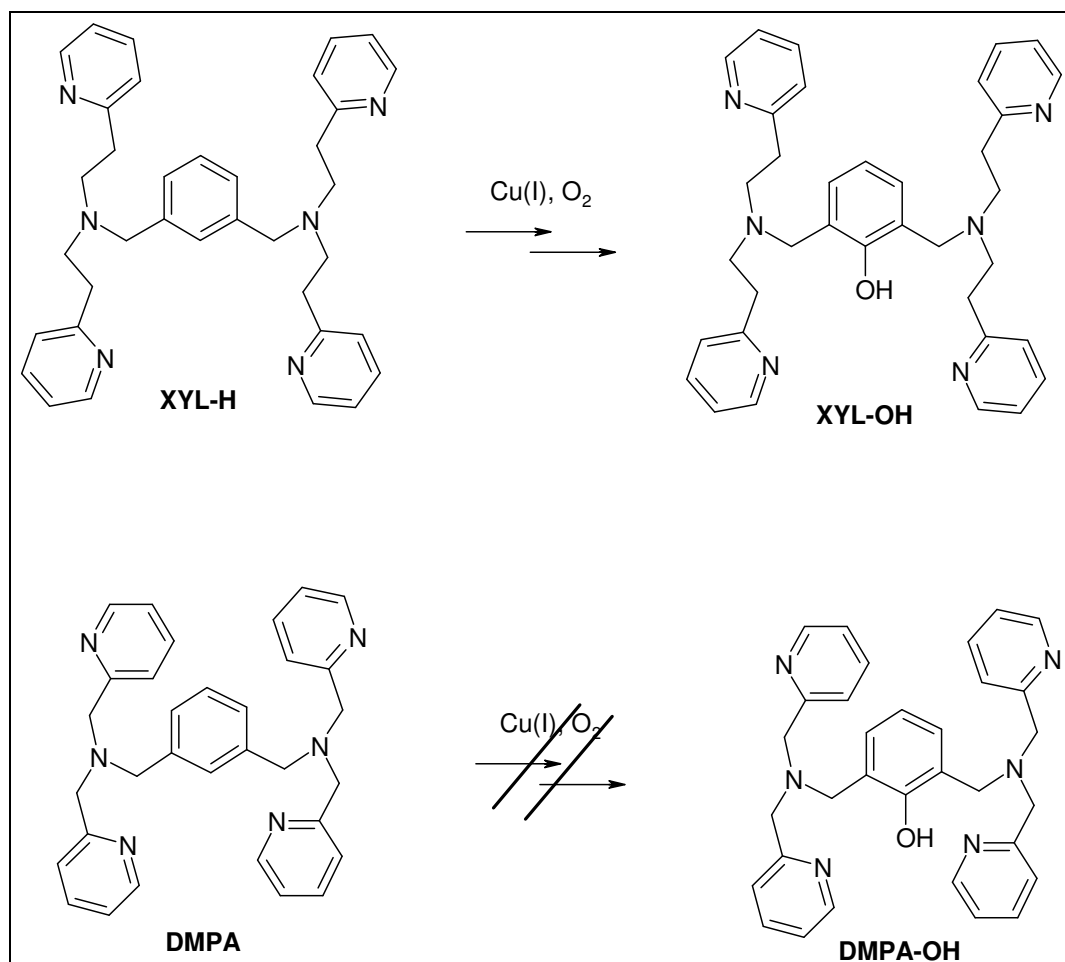


Abb. V.10: Vergleich der Reaktivität von XYL-H und DMPA

Im Kupferkomplex von XYL-H sind die Kupferatome in 6-Ringen chelatisiert, die Kupferkomplexe des DMPA-Liganden weisen 5-gliedrige Ringe auf. Schon Casella et al.^[85] und Mukherjee et al.^[83] wiesen auf den Effekt hin, den die Koordinationsgeometrie der Kupferzentren, insbesondere die 5- oder 6-gliedrige Chelatringgröße, für die Hydroxylierungsreaktion ausübt. Eine wichtige Rolle spielt dabei die höhere Donor-Stärke eines 5-gliedrigen Rings gegenüber eines 6-gliedrigen.^[82, 88] Dennoch gibt es einige Systeme mit 5-gliedrigen Chelat-Liganden, die in der Lage sind, aromatische Ringhydroxylierung auszuführen^[49, 89] oder μ -Peroxo-Adukte zu bilden.^[90]

Schindler und Mukherjee et al. zeigten 2004, dass eine „Mischung“ aus XYL-H und DMPA, also ein Xylyl-verbrückter N-Donor Ligand, der an beiden „Armen“ je ein ethyl- und ein methyl-verbrücktes Pyridin aufweist, in der Lage ist, intramolekulare Hydroxylierung auszuführen.^[45] Der Kupferkomplex dieses Liganden (XYL-DMPA) weist zwei 5- und zwei 6-gliedrige Chelatringe auf (siehe Abbildung V.11).

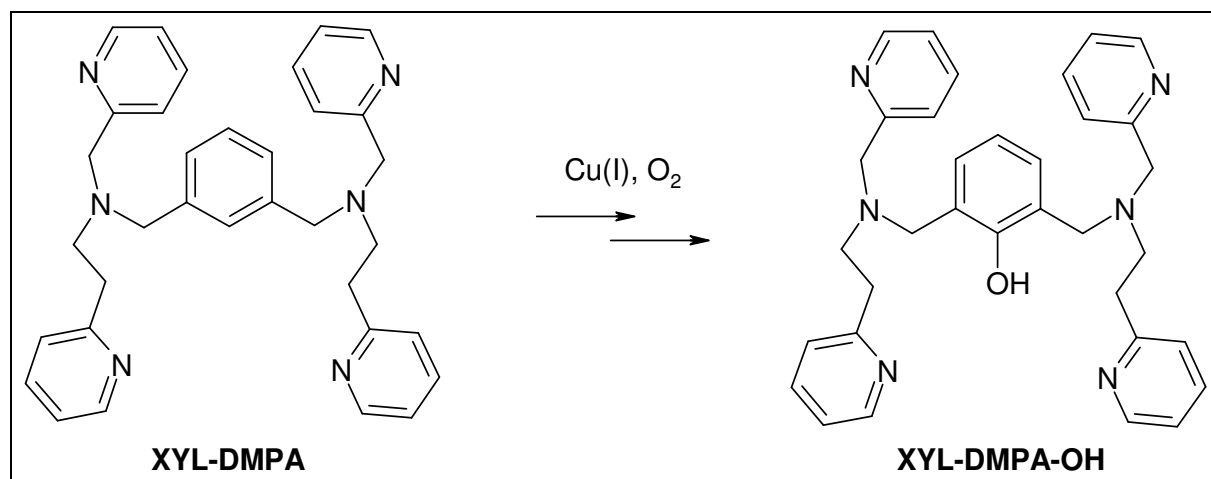


Abb. V.11: Reaktionsschema der Hydroxylierung des Liganden XYL-DMPA

Diesem Abschnitt liegt die Frage zugrunde, wie sich Tetra-Pyridyl Liganden mit nur einem 6-gliedrigen Chelatring in Bezug auf Hydroxylierung verhalten. Dazu wurde der uns-DMPA-Ligand (siehe Abb. V.1) synthetisiert, dessen Kupfer-Komplex aus

drei 5-gliedrigen und einem 6-gliedrigen Chelatring besteht. Dabei wurden verschiedene Reaktionswege beschritten.

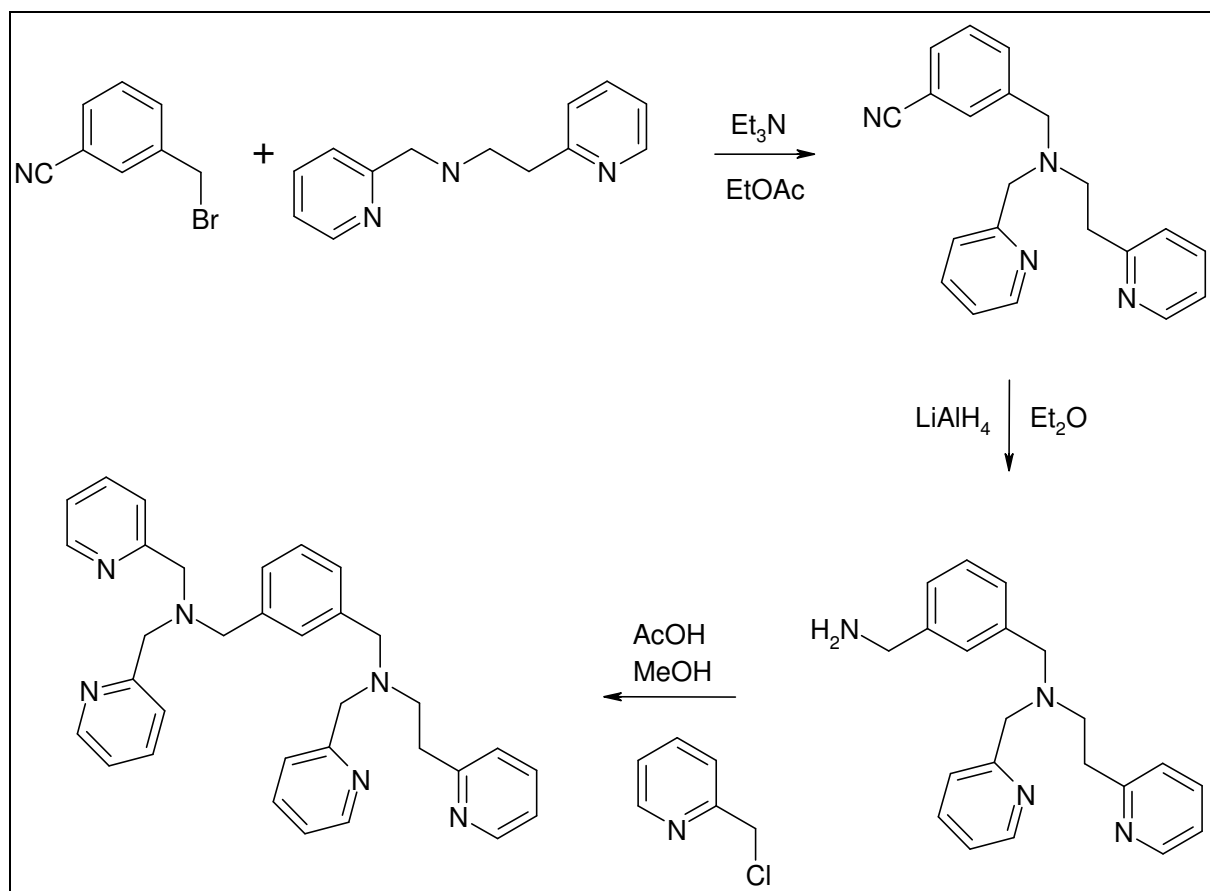


Abb. V.12: Syntheschema zur konvergenten Darstellung von uns-DMPA.

Die Synthese nach Abbildung V.12 erschien geeignet, da der asymmetrische Arm des Liganden zu Anfang der Synthese eingeführt wird und so durch konvergente Synthese eine hohe Gesamtausbeute erwartet wurde. Dies ermöglicht eine einfache Substitutionsreaktion mit einem Überschuss an Picolylchlorid im letzten Schritt. Dieser Weg beinhaltet allerdings zwei Probleme: Erstens muss der asymmetrische Arm sauber dargestellt und isoliert werden und zweitens erwies sich die Trennung des Reaktionsgemisches nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid als nicht trivial. Besonders letzteres Problem konnte nicht zufriedenstellend gelöst werden, so dass der Syntheseweg geändert werden musste.

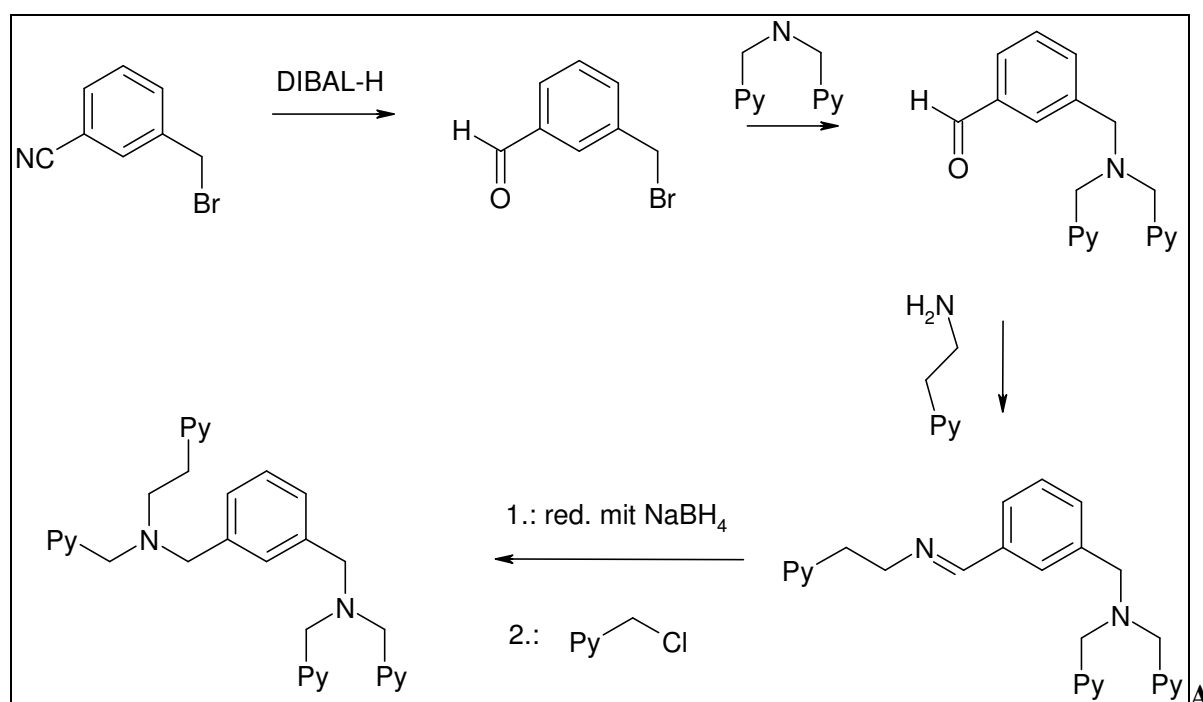


Abb. V.13: Syntheschema zur linearen Darstellung von uns-DMPA.

Abbildung V.13 zeigt den linearen Syntheseweg zur Darstellung des uns-DMPA-Liganden. Nach Reduktion der Nitril-Gruppe zum Aldehyd mit Diisobutylaluminiumhydrid wird zuerst die symmetrische Seite des Liganden aufgebaut. Danach wird durch Reaktion mit 2-(2-ethylamino)pyridin das Imin gebildet, welches anschließend mit Natriumborhydrid zum Amin reduziert wird. Es ist von großer Bedeutung, zuerst den Pyridinring mit der Ethyl-Brücke einzuführen, denn im letzten Schritt ist Chlorid in der Substitutionsreaktion in benzyli-scher Stellung eine bessere Abgangsgruppe als es in β -Position wäre. Die Reinigung der vorletzten Zwischenstufe sowie des Endproduktes erfolgte mittels präparativer HPLC. Das Endprodukt konnte so rein erhalten und alle Protonen und C-Atome im NMR zugeordnet werden (siehe Synthese-Abschnitt).

V.4.2 Schwingungsspektroskopie

In Abbildung V.14 sind IR- und Ramanspektrum des Cu(I)-Komplexes des uns-DMPA-Systems dargestellt.

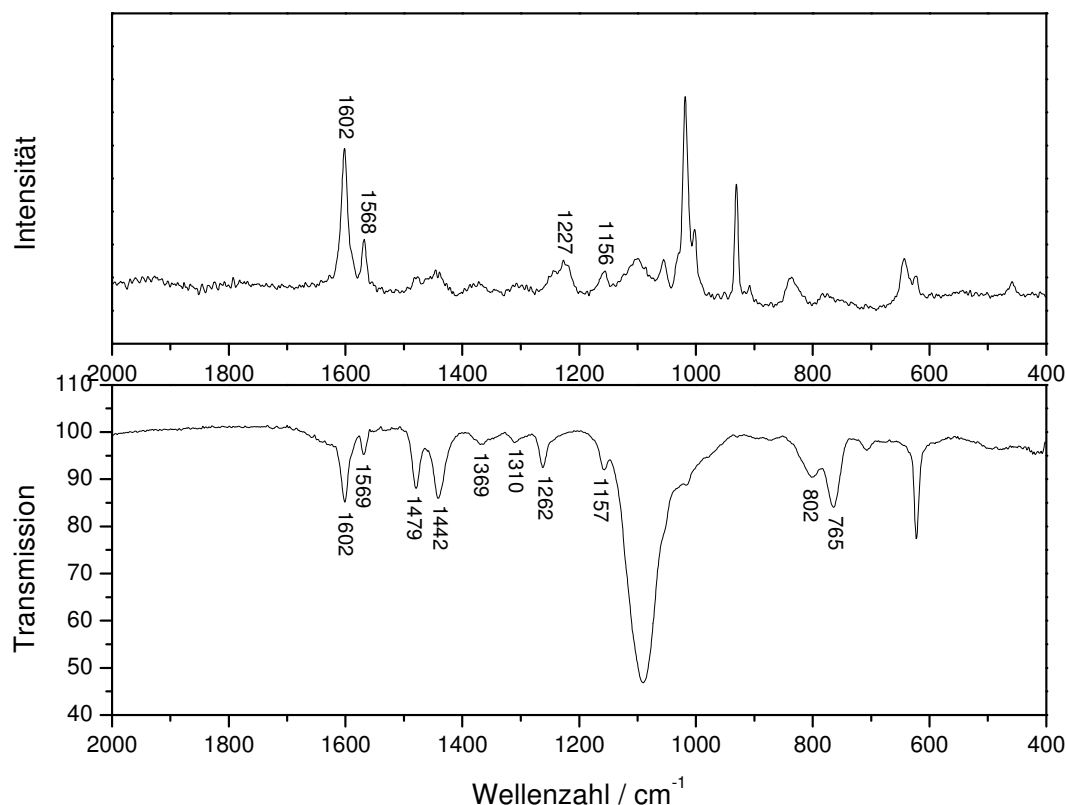


Abb. V.14: Schwingungsspektren von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$

Man findet wie erwartet, die Banden der Pyridin-C=N-Deformationsschwingungen und C-N-Einfachbindungen bei 1569 und 1602 cm^{-1} . Bei 1310, 1368, 1442 und 1479 Wellenzahlen im IR-Spektrum sieht man die Banden von C=C-Schwingungen der aromatischen Ringe und C-H-Deformationsschwingungen, die auch im Raman-Spektrum ihre Entsprechungen haben, allerdings etwas schlechter aufgelöst sind. Zwischen 1050 und 1200 cm^{-1} liegen die out-of-plane-Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe und bei noch niedrigerer Energie finden sich die entsprechenden in-plane-Schwingungen.

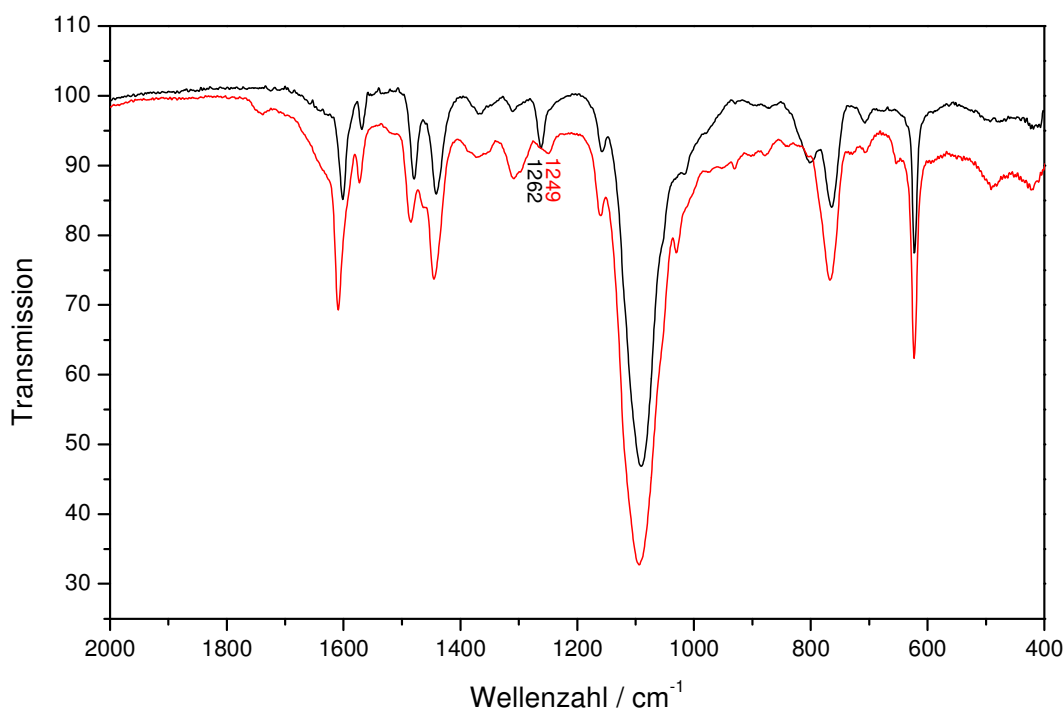


Abb. V.15: Vergleich der IR-Spektren des Cu(I)- (schwarz) und Cu(II)-Komplexes (rot) von *uns*-DMPA.

In Abbildung V.15 sind die IR-Spektren des Cu(I)-Komplexes des *uns*-DMPA-Liganden und des Cu(II)-Produktes nach Reaktion mit Sauerstoff dargestellt. Die Spektren weisen nur einen markanten Unterschied auf: Die Bande bei 1262 cm⁻¹ im Cu(I)-Komplex verschiebt sich nach der Oxidation auf 1249 cm⁻¹. Dieser shift könnte aus einer Beimischung von $\nu(\text{C-O})$ -Streckschwingungsanteilen zu C=C-Streck- oder C-H-Deformationsschwingungen resultieren. Diese C-O-Streckschwingung kann entweder durch Hydroxylierung am aromatischen Ring entstehen oder analog zum DMPA-System aus koordinierten Methanolat-Liganden resultieren.

V.4.3 UV/Vis-Spektroskopie

In Abbildung V.16 sind die UV/Vis Spektren des Cu(I)-uns-DMPA-Systems sowie des entsprechenden Cu(II)-Oxidationsprodukts nach der Reaktion mit Sauerstoff in Methanol dargestellt:

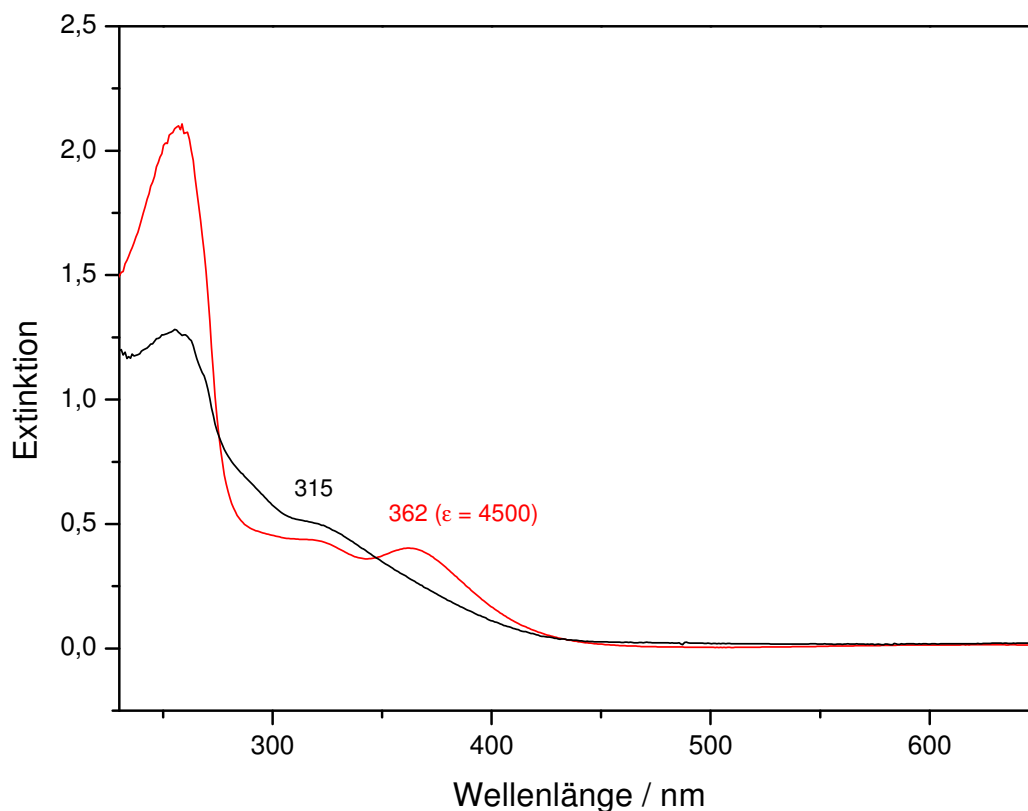


Abb. V.16: Vergleich der UV/Vis-Spektren von [Cu(I)₂(uns-DMPA)](ClO₄)₂ (schwarz) und des entsprechenden Oxidationsprodukts (rot) in Methanol.

Es ist zu erkennen, dass nach Oxidation eine Bande bei 362 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 4500$ entstanden ist. Die Bande hat die typische Lage eines Phenoxo \rightarrow Cu(II)-Charge-Transfer-Übergangs. Auch der relativ hohe Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 4500$ könnte für eine Hydroxylierung des aromatischen Rings sprechen.

Löst man das Oxidationsprodukt als Feststoff allerdings in Acetonitril, so zeigt sich, dass sowohl die Bande bei 315 als auch die Bande bei 362 nm verschwinden, wie Abbildung V.17 zeigt:

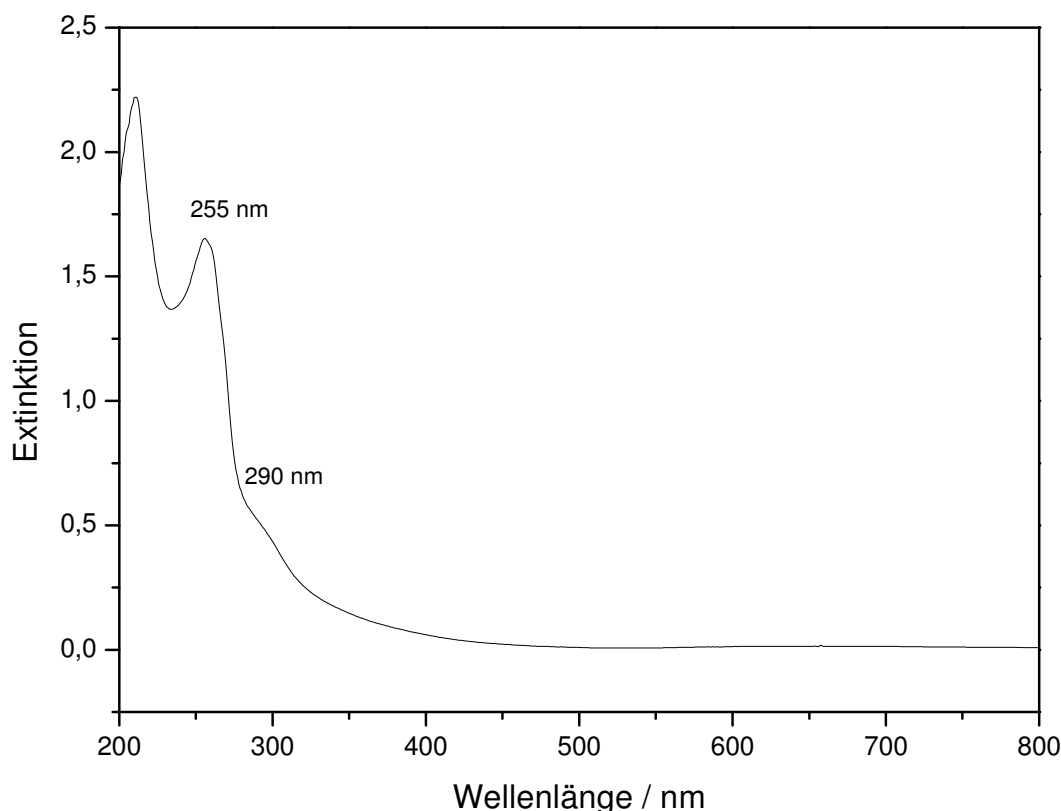


Abb. V.17: UV/Vis-Spektrum des Oxidationsproduktes von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril.

Wenn die Bande bei 362 nm tatsächlich einen Phenoxo \rightarrow Cu(II)-Charge-Transfer-Übergang angezeigt hätte, wäre diese Bande auch in Acetonitril zu sehen. Da dies allerdings nicht der Fall ist, kann ausgeschlossen werden, dass eine Hydroxylierung am aromatischen Ring stattgefunden hat. Das Oxidationsprodukt kann auch kein bis(μ -Methanolato)-Komplex sein, denn das UV/Vis-Spektrum des Cu(II)-DMPA-bis(μ -Methanolato)-Komplexes zeigt keine Absorption im sichtbaren Bereich in Methanol (Abb. V.17). Es ist also davon auszugehen, dass das Oxidationsprodukt der

bis(μ -Hydroxo)-Komplex $[\text{Cu(II)}_2(\text{uns-DMPA})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ ist. Die Banden-Struktur stimmt mit der anderer bis(μ -Hydroxo)-Komplexe überein.^[83]

V.5 Tieftemperatur-Oxygenierung

Die Edukte und Produkte der Reaktion der Cu(I)-Komplexe asymmetrischer Liganden mit Sauerstoff wurden im vorhergehenden Kapitel spektroskopisch charakterisiert und teilweise identifiziert. Wie aber verläuft die Reaktion? Welche Zwischenstufen treten während des Reaktionsweges auf? Um diese Fragen zu klären, wurde die Oxygenierungsreaktion bei -78°C durchgeführt. Bei dieser Temperatur wäre es möglich, dass die Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit Sauerstoff stattfindet, dann aber in einem Zwischenprodukt mit lokalem Energieminimum zum Erliegen kommt und nicht bis zum Endprodukt weiterläuft. Die entsprechenden energiearmen Zwischenstufen könnten dann mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Auf diese Weise konnten beispielsweise Karlin et al. in ihrem XYL-System die reversible Bindung von Sauerstoff nachweisen^[91] und zeigen, wie elektronische Effekte des Liganden entweder ein side-on gebundenes μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Intermediat oder ein bis(μ -oxo)-Kupfer(III)-Intermediat erzwingen.^[92]

In diesem Abschnitt soll das Verhalten des uns-DMPA-Systems mit dem des DMPA-Systems verglichen werden. Die Messungen wurden mit einer UV-Tauchsonde unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Bad (-78°C) durchgeführt. Der Cu(I)-Komplex wurde in einen Schlenkkolben abgewogen, gekühlt und anschließend mit dem Lösungsmittel versetzt. Dann wurde Sauerstoff über eine Kanüle direkt in die Lösung geleitet. Da anfangs keine Änderungen im UV/Vis-Spektrum zu beobachten waren, wurde das Eisbad nach 30 Minuten entfernt, so dass die Lösung sich langsam aufwärmen konnte.

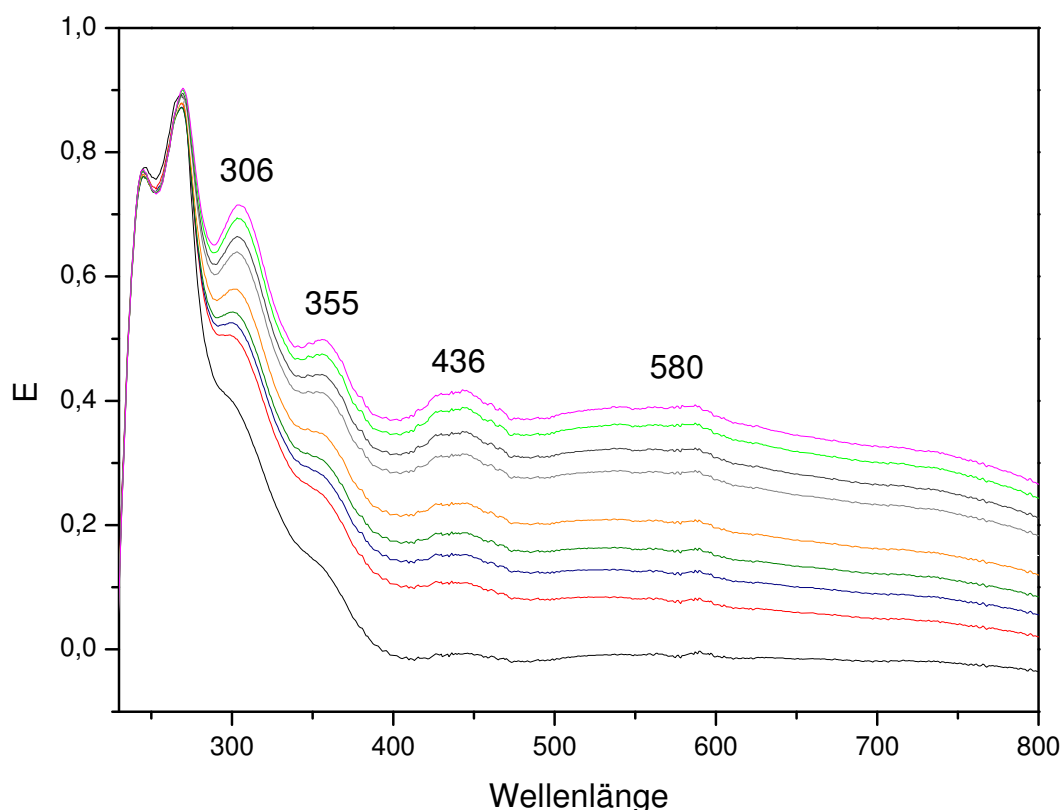


Abb. V.18: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ während der Reaktion mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur in Dichlormethan.

In Abbildung V.18 ist die Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ während der Reaktion mit Sauerstoff in Dichlormethan dargestellt. Die Temperatur nahm kontinuierlich von anfangs -78°C auf Raumtemperatur zu. Während der Reaktion färbte sich die Lösung violett und es fiel ein grau-blauer Feststoff aus, wodurch die Qualität der Spektren stark beeinträchtigt wurde. Dennoch erkennt man gut die Bildung dreier intensiver Banden bei 306, 355 und 436 nm und eine weniger intensive Bande bei ca. 540 nm. Es ist nicht möglich, die Extinktionskoeffizienten der Banden zu bestimmen, da sich die Konzentration der Lösung aufgrund des ausfallenden Feststoffes geändert hat. Außerdem sind die einzelnen Spektren im langwelligen Bereich stark verschoben, während sie im UV-Bereich gleich verlaufen. Die Bandenstruktur ähnelt insgesamt der von Karlin

beschriebenen für einen side-on gebundenen Peroxo-Komplex.^[93] Allerdings konnte Karlin Banden mit wesentlich stärkerer Intensität beobachten.

Lässt man die Reaktionslösung weiter aufwärmen, verschwinden die Banden aus Abbildung V.18 und es bildet sich eine Spezies aus, die keine Absorption im sichtbaren Bereich mehr zeigt, wie in Abbildung V.19 zu sehen ist.

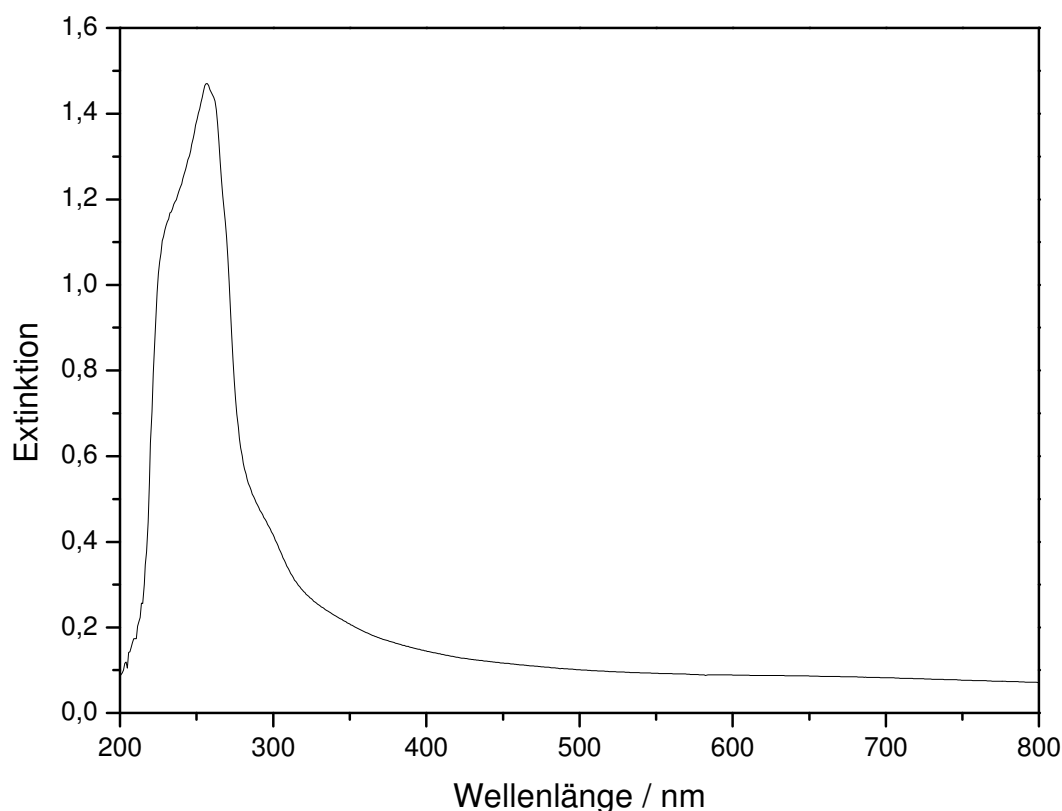


Abb. V.19: Endspektrum nach der Tieftemperatur-Oxygenierung von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in Dichlormethan.

Das Fehlen jeglicher Banden im sichtbaren Bereich zeigt an, dass sich weder ein hydroxylierter μ -Phenoxo- μ -Hydroxo- noch ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex gebildet hat. Was für eine Spezies das Endprodukt der Reaktion ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Wird der $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})]$ -Komplex bei -78°C in Dichlormethan mit Sauerstoff umgesetzt und leicht aufgewärmt, bildet sich folgendes Spektrum aus:

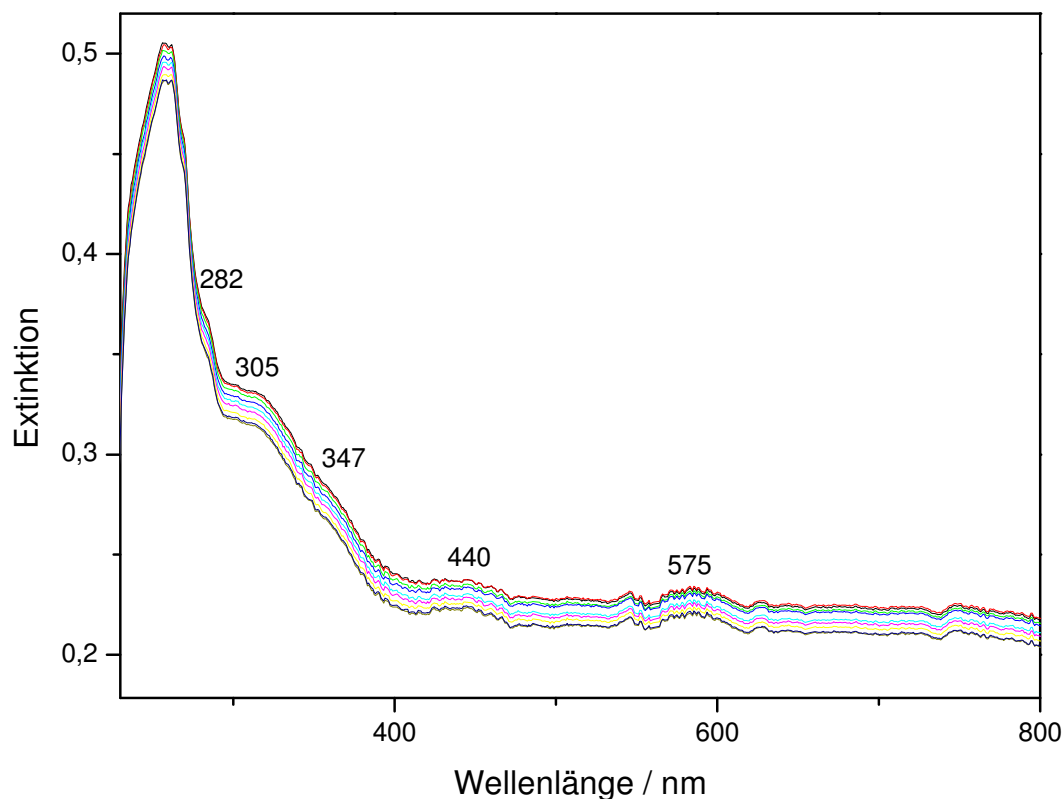


Abb. V.20: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ während der Reaktion mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur in Dichlormethan.

Die Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ während der Umsetzung mit Sauerstoff in Dichlormethan bei tiefer Temperatur ist in Abbildung V.20 dargestellt. Das Spektrum weist Ähnlichkeiten zum Spektrum des uns-DMPA-Komplexes auf (Vgl. Abb. V.18). Es bilden sich Banden bei 573, 440 und 305 nm aus, wobei letztere eine Schulter bei 347 nm zeigt. Die Banden sind insgesamt weniger ausgeprägt als in die Spektren des asymmetrischen uns-DMPA-Komplexes und die Bande im Bereich von 350 nm taucht nur als Schulter auf. Die Lösung färbte sich ebenfalls schwach violett.

Aufgrund der Ähnlichkeiten der UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPA})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ während der Umsetzung der Komplexe mit Sauerstoff

wird davon ausgegangen, dass beide das gleiche Intermediat ausbilden. Es könnte sich um ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Intermediat handeln. Möglicherweise wird dabei der Sauerstoff nicht in der Ebene des Xylyl-Ringes gebunden: Im XYL-System von Karlin et al. sind die Pyridin-Ringe durch eine Ethylen-Brücke an den amin-Stickstoff gebunden und haben daher eine höhere Flexibilität als die Pyridin-Ringe im DMPA-System, in dem sie über eine Methylen-Brücke verknüpft sind. Dies könnte der Grund sein, warum das gebundene Peroxid aufgrund zu geringen Raumes aus der Cu-Cu-„Ebene“ herausgedrückt wird.

Dennoch stellt sich die Frage, ob das gebildete Peroxo-Intermediat so reaktiv ist, dass es in der Lage ist, ein externes Substrat zu hydroxylieren. Um diese Frage zu klären wurde der Cu(I)-Komplex zusammen mit 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol bei -78°C mit Sauerstoff umgesetzt und die Reaktionsmischung dann langsam erwärmt. Das 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol wurde verwendet, da es sich durch den +I-Effekt der *tert*-butyl-Gruppen um ein elektronenreiches Phenol handelt, das leicht von gebundenem Peroxid elektrophil angegriffen werden sollte. Findet eine Hydroxylierung des Phenols statt, wird 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol gebildet, wobei nach T. Plenge^[94] eine Bande bei ca. 340 nm entstehen müsste. In basischer Lösung reagiert das 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol unter Sauerstoffeinfluss weiter zum 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-chinon. Abbildung V.21 zeigt die ablaufenden Reaktionen:

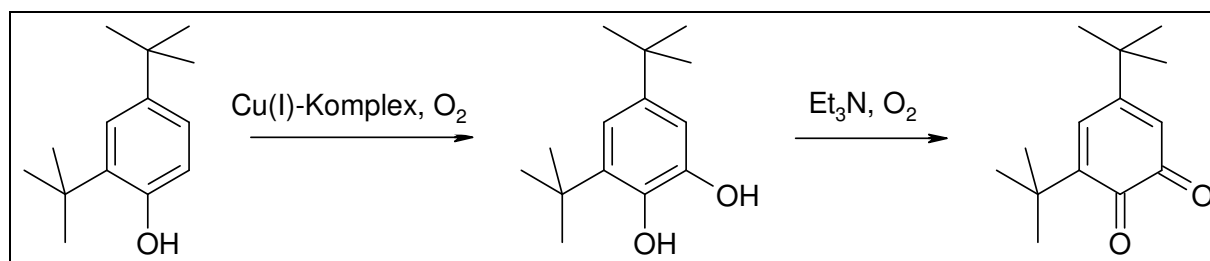


Abb. V.21: Oxidationsschritte von 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol über 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol zu 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-chinon.

Dass für die zweite Reaktion der Cu(I)-Komplex nicht vonnöten ist, zeigt Abbildung V.22, in der die Reaktion von 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol mit Sauerstoff in Dichlormethan, das mit Triethylamin versetzt ist, dargestellt ist.

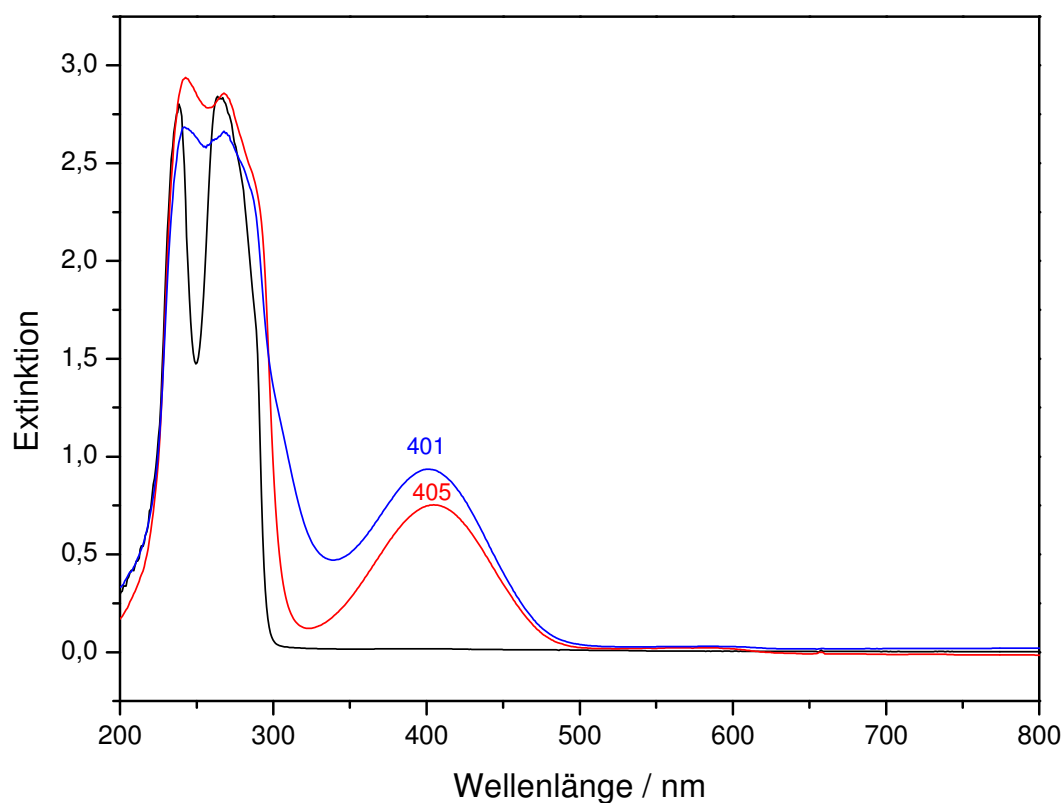


Abb. V.22: Änderung des UV/Vis-Spektrums von 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol (schwarz) bei Reaktion mit Sauerstoff in basischer Lösung (Dichlormethan) mit (blau) und ohne (rot) Zusatz des Cu(II)-Komplexes des uns-DMPA-Systems.

Wie Abbildung V.22 zu entnehmen ist, entsteht im UV/Vis-Spektrum von 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol eine Bande bei 405 nm, wenn die Lösung in Dichlormethan mit Triethylamin versetzt und 10 Minuten lang der Luft ausgesetzt wird. Die Bande kann dem entstehenden 3,5-di(*tert*-butyl)-*o*-chinon zugeordnet werden.^[95, 96]

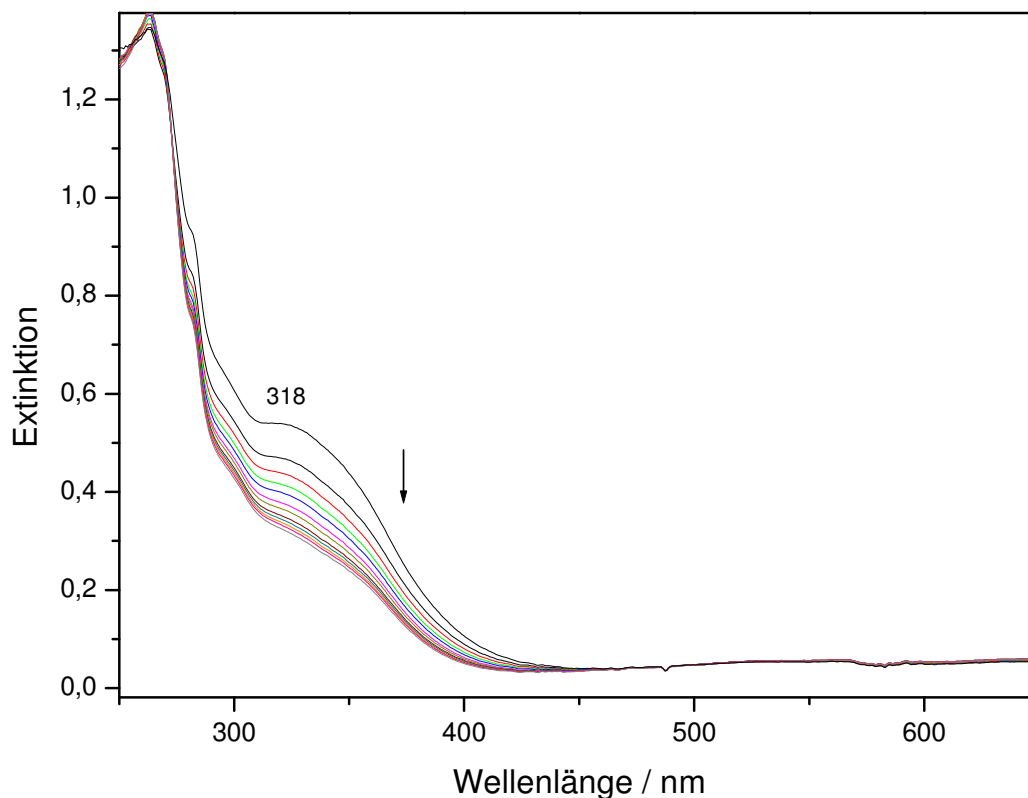


Abb. V.23: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ während der Reaktion mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur und Anwesenheit von 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol in Dichlormethan.

In Abbildung V.23 ist die Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol (DTBP) in Dichlormethan bei -78°C während der Umsetzung mit Sauerstoff dargestellt. Zu Beginn der Reaktion ist bei 318 nm eine Bande ausgeprägt, die während der Reaktion an Intensität abnimmt. Man könnte vermuten, die Bande rühre von an das Kupfer koordiniertem DTBP her. Allerdings weist schon das UV/Vis-Spektrum des Cu(I)-Komplexes ohne Zusatz von DTBP eine stark ausgeprägte Schulter bei 315 nm auf. Ein koordiniertes Phenol sollte hingegen eine Bande bei ca. 340 nm zeigen.^[94] Leitet man Sauerstoff in die Lösung, nimmt die Intensität der Bande ab. Es bildet sich allerdings keine neue Bande bei 340 nm aus, wie bei T. Plenge beschrieben, im Gegenteil, am Ende der Reaktion zeigt

das UV/Vis-Spektrum keine Absorption mehr im sichtbaren Bereich, wie Abbildung V.24 zu entnehmen ist:

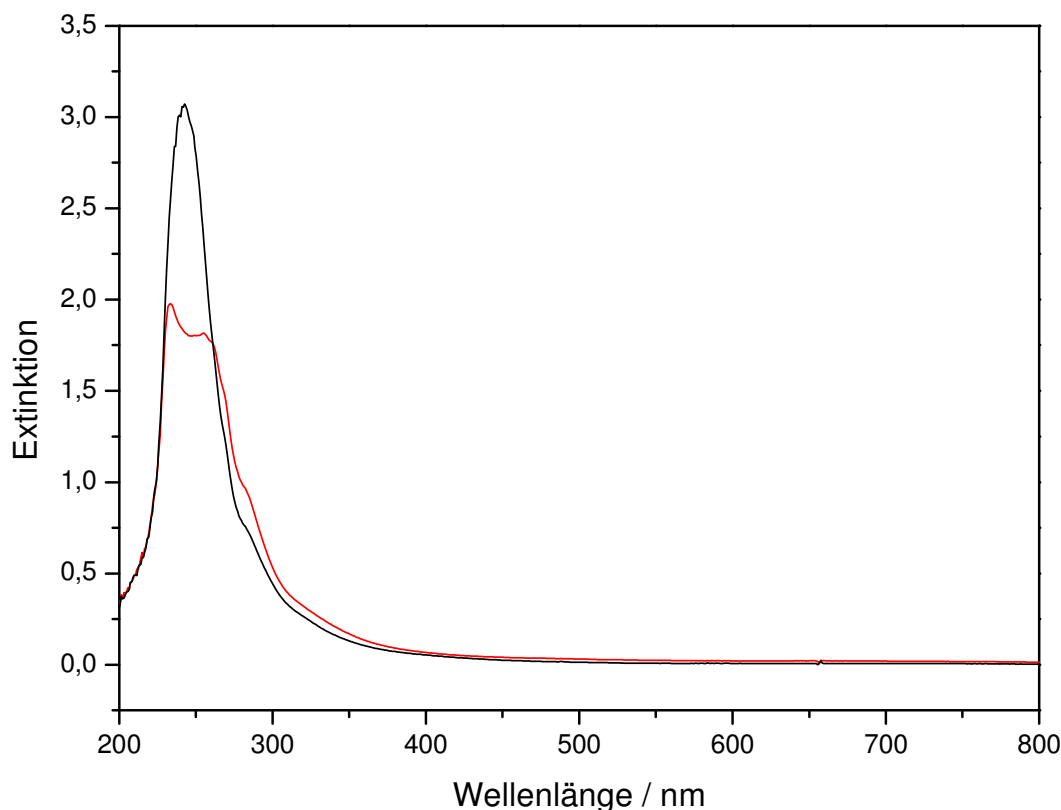


Abb. V.24: Endspektrum nach der Tieftemperatur-Oxygenierung von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ bei Anwesenheit von 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol in Dichlormethan (rot) und nach Zugabe von Triethylamin (schwarz).

Abbildung V.24 zeigt das UV/Vis-Spektrum der Reaktionsmischung aus $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ und 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol nach Umsetzung mit Sauerstoff. Das Fehlen einer Absorption im sichtbaren Bereich zeigt, dass sich weder ein bis(μ -Hydroxo)-, noch ein μ -Phenoxo- μ -Hydroxo-Komplex, noch ein Chinon gebildet hat und dass an den entstandenen Cu(II)-Komplex weder das 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol noch 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol koordiniert. Das Reaktionsprodukt ist vermutlich das gleiche, wie in der analogen Umsetzung ohne Zusatz des DTBP (Vgl. Abb. V.19).

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Triethylamin versetzt (gepunktete Linie), um möglicherweise entstandenes 3,5-Di(*tert*-butyl)catechol in das entsprechende Chinon zu überführen, das dann detektierbar sein sollte (Absorption bei ca. 400 nm). Wie aus Abbildung V.15 ersichtlich ist, zeigt das UV/Vis-Spektrum der Reaktionsmischung auch nach Zugabe von Triethylamin und erneutem Einleiten von Sauerstoff keine Absorption im sichtbaren Bereich. Es kann daher gesagt werden, dass das 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol nicht umgesetzt wurde.

Möglicherweise ist die Koordination des protonierten 2,4-Di(*tert*-butyl)phenols an das Kupferzentrum nicht stark genug, so dass es bei Bildung des Peroxo-Intermediats nicht die sechste Koordinationsstelle absättigt. Daher wurde der Versuch unter veränderten Bedingungen durchgeführt: Die Reaktionsmischung wurde zu Beginn mit Triethylamin versetzt, um das DTBP zu deprotonieren, was die Stärke der Koordination erhöhen sollte. Anschließend wurde bei -78°C Sauerstoff in die Lösung von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ in Dichlormethan geleitet und der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung V.25 dargestellt.

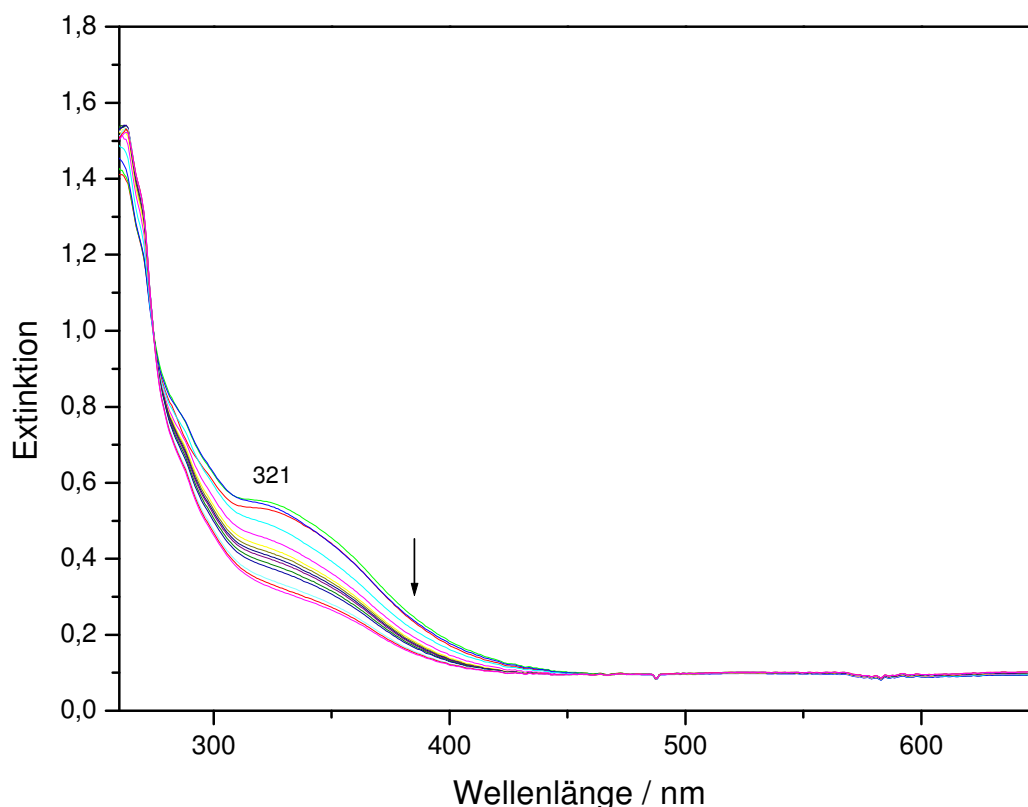


Abb. V.25: Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ während der Reaktion mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur und Anwesenheit von 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol und Triethylamin in Dichlormethan.

Aus Abbildung V.25 ist zu erkennen, wie sich das UV/Vis-Spektrum des Cu(I)-Komplexes von uns-DMPA während der Reaktion mit Sauerstoff bei -78°C und Anwesenheit von 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol sowie Triethylamin verändert. Man sieht, dass eine Bande bei 321 nm während der Umsetzung mit Sauerstoff an Intensität abnimmt. Die Bande ist gegenüber der Reaktion ohne Triethylamin leicht verschoben (Vgl. Abb. V.23), zeigt ansonsten jedoch das gleiche Verhalten. Es ist allerdings zu bemerken, dass die Lösung sich während der Reaktion nicht violett verfärbte, sondern gleich in ein helles Grün überging. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich bei Anwesenheit von Triethylamin kein Peroxo-Intermediat ausbildet oder dieses sehr schnell zum bis(μ -Hydroxo)-Komplex abreagiert, so dass eine Hydroxylierung gar nicht stattfinden kann.

Es stellt sich die Frage, wie das uns-DMPA-System nach Umsetzen mit Sauerstoff in aprotischen Lösungsmitteln stattdessen reagiert. Ein bis(μ -Hydroxo)-Komplex kann sich nicht ausbilden, wenn das Lösungsmittel keine Protonen abgeben kann. Analog dem DMPA-System (Vgl. Kapitel IV.3) wurde vermutet, dass der als Peroxid gebundene Sauerstoff den Liganden in den Benzyl-Stellungen angreift und zum Aldehyd reagiert. Diese Reaktion ist von vergleichbaren Hydroperoxo-Komplexen bekannt,^[84, 85] scheint aber auch in den hier betrachteten Systemen abzulaufen.

Um diese Vermutung zu untermauern, wurde die Oxidation des Cu(I)-Komplexes in Dichlormethan durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Dafür wurde der erhaltene Kupfer(II)-Komplex mit EDTA gerührt, um das Kupfer herauszulösen. Anschließend wurde der Ligand mit Dichlormethan aus der Lösung extrahiert.

Das NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale um 10.00 ppm, die darauf hindeuten, dass mehrere Aldehyde entstanden sind. Diese sollten die in Abbildung V.26 dargestellte Struktur haben und sich im Massenspektrum nachweisen lassen.

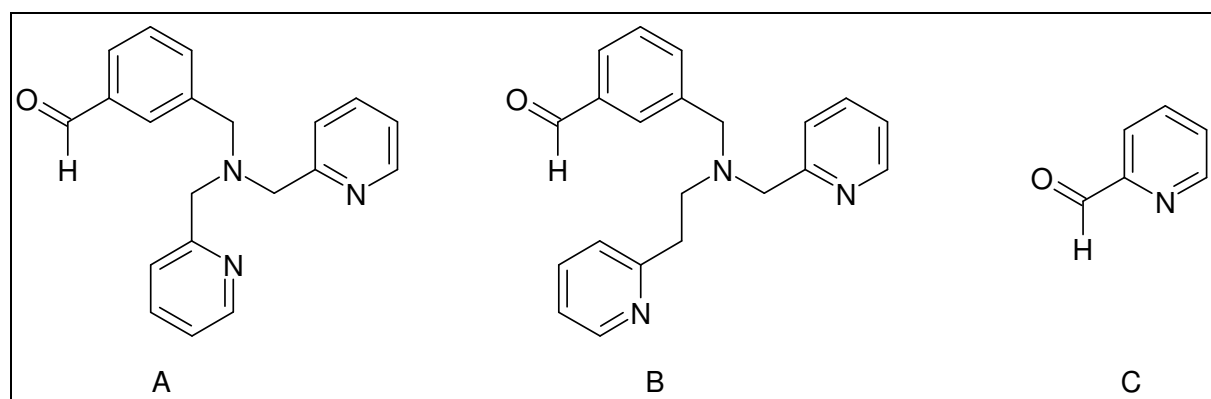


Abb. V.26: Produkte der Reaktion von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in Dichlormethan.

In der Tat zeigte das Massenspektrum Peaks bei $m/z = 107.1$ [C, berechnet: 107.1], 239.2 [B - $\text{CH}_2\text{-Py}$, berechnet: 239.4], 147.1 [B - $(\text{CH}_2\text{-Py})_2$, berechnet: 147.4], 225.1 [A - $\text{CH}_2\text{-Py}$, berechnet: 225.4], 133.1 [A - $(\text{CH}_2\text{-Py})_2$, berechnet: 133.4] und 119.1 [A - $\text{N}(\text{CH}_2\text{-Py})_2$, berechnet: 119.1].

Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass die drei postulierten Aldehyde A und B und C bei der Umsetzung von $[\text{Cu(I)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff in aprotischen Lösungsmitteln entstehen. Eine detaillierte Analyse des Gemisches steht jedoch noch aus.

V.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese dreier neuer asymmetrischer Liganden beschrieben. Von allen dreien wurden die Kupfer(I)-Komplexe dargestellt, isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Zudem wurden die Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff umgesetzt und auch die Kupfer(II)-Produkte isoliert und charakterisiert. Im Falle des uns-DMPA-Systems konnte das Produkt als bis(μ -Hydroxo)-Komplex identifiziert werden. Die genaue Koordinationsumgebung der Kupferzentren in den anderen beiden Komplexen (imin-C2-DMPA und amin-C2-DMPA) konnte nicht ermittelt werden, jedoch wurde gezeigt, dass die beiden Kupfer(I)-Komplexe unterschiedliche Produkte nach Umsetzung mit Sauerstoff bilden.

Des Weiteren wurde die Reaktion von $[\text{Cu(II)}_2(\text{uns-DMPA})](\text{ClO}_4)_2$ mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur (-80°C) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich die Reaktionslösung violett verfärbte und ein UV/Vis-Spektrum lieferte, das möglicherweise auf ein Peroxo-Intermediat schließen lässt. Daher wurden Versuche unternommen, ein externes Substrat zu hydroxylieren. 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol wurde zusammen mit dem Kupfer(I)-Komplex bei tiefer Temperatur mit Sauerstoff umgesetzt, es wurde jedoch kein Hinweis auf Hydroxylierung des Phenols gefunden.

Es stellt sich die Frage, warum der uns-DMPA-Komplex weder den eigenen Liganden hydroxyliert, noch ein externes Substrat. Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Struktur des Peroxo-Komplexes per DFT-Rechnung mit Hilfe von Gaussian 03 optimiert. Zur Optimierung wurde das B3LYP Funktional und der 6-311+G** Basissatz verwendet. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung V.27 dargestellt.

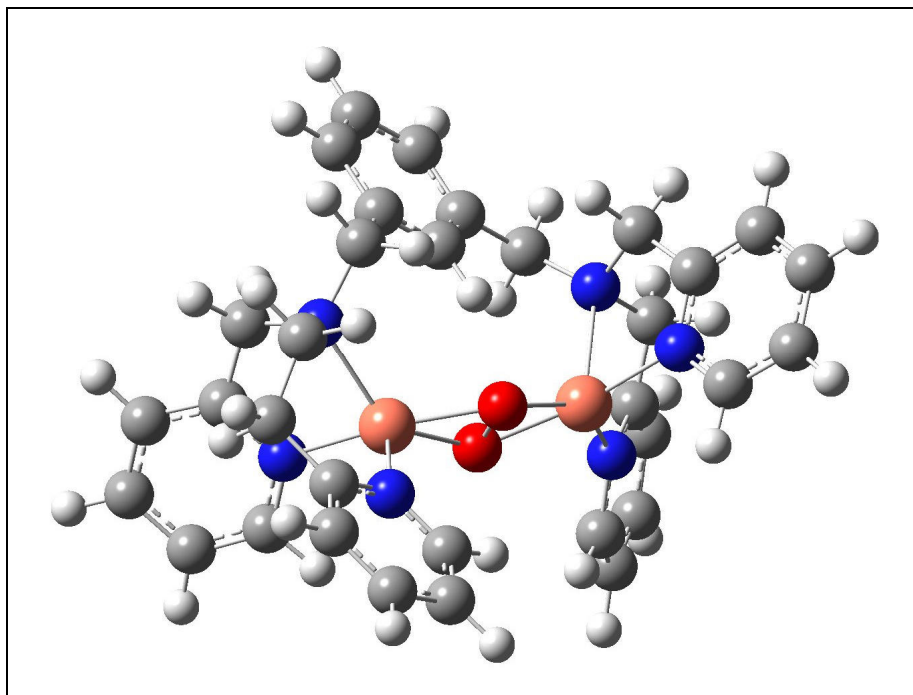


Abb. V.27: Berechnete Struktur von $[\text{Cu(II)}_2(\text{uns-DMPA})(\text{O}_2)]^{2+}$, $S = 1$

In Abbildung V.27 ist zu erkennen, dass der aromatische Ring nahezu senkrecht auf der O-O-Achse des Peroxo-Addukts steht, welche aus dem Bild heraus weist. Es ist also nicht möglich, dass eines der unbesetzten Peroxid-Orbitale mit dem π -Orbital des Xyl-Rings überlappt. Das System ist außerdem nicht flexibel genug, um durch Drehung eine geeignete Geometrie zu erreichen, die notwendig wäre, um eine Überlappung zu ermöglichen, so dass eine Hydroxylierung des aromatischen Ringes ausgeschlossen ist.

Viel wichtiger ist jedoch die Koordinationsumgebung der Kupferatome. Diese ist an beiden Atomen unterschiedlich. Auf der linken Seite ist der asymmetrische Arm koordiniert, d.h. der eine Pyridin-Ring ist durch eine Methylen-Gruppe, der andere durch eine Ethylen-Brücke vom *amin*-Stickstoff getrennt. Auf der rechten Seite ist der symmetrische Arm koordiniert, beide Pyridine sind durch Methylen-Gruppen vom *amin*-N getrennt. An der rechten Seite koordinieren die Pyridin-Ringe bildlich gesprochen von vorn und von unten. Die eine koordinative Bindung ist etwa parallel zur O-O-Achse orientiert. Auf der linken Seite ist die Geometrie eine andere: Hier ist der vordere Pyridin-Ring deutlich nach unten abgelenkt. Dieser Umstand führt dazu, dass an die freie Koordinationsstelle des linken Kupferatoms ein Phenol

binden könnte, das dann so orientiert wäre, dass der aromatische Ring auf die O-O-Achse deuten würde. Das Phenol wäre dann ideal für eine *ortho*-Hydroxylierung orientiert.

Dennoch findet diese Hydroxylierung in der Realität mit 2,4-Di(*tert*-butyl)phenol (DTBP) nicht statt. Ein Grund könnte der hohe sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen sein. Das Fehlen einer Bande um 340 nm zu Beginn der Reaktion, die Koordination des DTBP an ein Kupfer-Zentrum anzeigen würde, deutet darauf hin, dass das eingesetzte Phenol gar nicht koordiniert und folglich auch nicht hydroxyliert werden kann.

VI Zusammenfassung und Ausblick

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von sieben Liganden und den entsprechenden Kupfer(I)- und Kupfer-(II)-Komplexen beschrieben. Die Reaktivität der Cu(I)-Komplexe gegenüber molekularem Sauerstoff wurde untersucht.

Dabei wurde in Kapitel III die Reaktion eines binuklearen, zweimal 2-zähligen bis(imin)-Systems (DAPA) eingehend untersucht. Der Kupfer(I)-Komplex dieses DAPA-Systems reagiert mit molekularem Sauerstoff in einer elektrophilen Substitutionsreaktion zu einem Kupfer(II)-Komplex, in dem der Ligand hydroxyliert ist, wie auch die Kristallstruktur des Produktes zeigt. Beide Komplexe wurden schwingungsspektroskopisch exakt charakterisiert und mit Hilfe von ^{18}O -Substitution konnten Banden mit $\nu(\text{C-O})$ -Schwungsanteil identifiziert werden. Auf diese Weise und durch DFT-Rechnungen unterstützt konnte zudem widerlegt werden, dass die nach Oxygenierung neu entstehende Bande um 1570 cm^{-1} C-O-Streckschwungsanteil aufweist, wie Mandal und Nag 1983 behaupteten.^[97, 98]

Anhand von intensiven kinetischen Untersuchungen und aufwendigen DFT-Rechnungen konnte schließlich ein detailliertes Bild aller möglichen Reaktionswege aufgestellt werden. Der energetisch deutlich günstigste Reaktionsweg wurde ermittelt und es zeigte sich, dass auf ihm keine bis(μ -oxo)-Spezies auftritt. Der elektrophile Angriff auf den aromatischen Ring geht also direkt vom $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ gebundenen Peroxid aus. Dabei ist aufgrund geometrischer Überlegungen das σ^* -Orbital des O_2^{2-} das Orbital, das mit dem aromatischen π -System überlappt, und nicht das π^*_o -Orbital.

Im Hinblick auf das Enzym Tyrosinase bedeutet dies, dass zusätzlich zu dem früher diskutierten π^*_o -Weg der Hydroxylierung des Tyrosins ein weiterer Weg möglich ist, nämlich der über das σ^* -Orbital. Dieser zweite Weg lässt damit größeren Spielraum für die räumliche Lage des aromatischen π -Systems in Bezug auf die Cu_2O_2 -Ebene zu

und erklärt die große Vielzahl an Oxygenierungsreaktionen von binuklearen Kupfer-O₂-Systemen mit stark variierenden Ligand-Strukturen.

Ein wichtiger Punkt auf dem σ^* -Reaktionsweg ist die in Kapitel III.6 diskutierte Dienon-Zwischenstufe. Diese konnte bisher experimentell nicht nachgewiesen werden. Zwar steht die gemessene Kinetik der Hydroxylierungsreaktion in gutem Einklang mit den theoretischen Ergebnissen, die Identifikation des Dienons wäre allerdings ein wichtiger Beweis. Es ist klar ersichtlich, dass ein Dienon-Zwischenprodukt im DAPA-Perchlorat Komplex nicht nachzuweisen ist: Zum einen treten *intermolekulare* Abbaureaktionen auf, zum anderen wird ein Protonentransfer durch [ClO₄]⁻ stark begünstigt, so dass das Dienon nicht stabil ist. Ein Wechsel zu einem nicht-koordinierenden Gegenion, wie Tetraphenylborat oder besser noch BArF (Tetra-((3,5-Di(trifluor-metyl))-phenyl)-borat) und möglicherweise zusätzlich ein Wechsel zu einem anderen System, das z.B. durch hohen sterischen Anspruch *intermolekulare* Reaktionen unterdrückt, könnte eine Identifikation einer Dienon-Zwischenstufe ermöglichen.

Es sollte weiterhin ein Tyrosinase-Modellkomplex entwickelt werden, der die asymmetrische Eigenschaft des aktiven Zentrums von Tyrosinase modelliert. Dabei wurde von den gut untersuchten Pyridin-Systemen ausgegangen. Da das Xyl-System von Karlin unter Sauerstoffeinfluss den Liganden selbst hydroxyliert, ist es ungeeignet als Katalysator zur Hydroxylierung externer Substrate. Das leicht abgewandelte DMPA-System (die Pyridine sind vom amin-Stickstoff durch Methylen- statt durch Ethylen-Gruppen getrennt, siehe Abb. IV.1) zeigt keine Selbsthydroxylierung.^[74] Es war jedoch unklar, wie der Kupfer(I)-Komplex stattdessen mit Sauerstoff reagiert. In Kapitel IV.3 wurde diese Reaktion genauer untersucht. In protischen Lösungsmitteln bildet sich der Cu(II)₂-DMPA-bis(μ -Hydroxo)-Komplex, wie durch Analyse der Schwingungs- und UV/Vis-Spektren herausgefunden wurde. In aprotischen Lösungsmitteln hingegen greift der als Peroxid gebundene Sauerstoff den Liganden an. Analyse der

Reaktionsprodukte mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zeigte, dass ein Gemisch aus zwei Aldehyden entstanden ist (siehe Kapitel IV.3). Bei -80°C jedoch bindet der Cu(I)_2 -DMPA-Komplex in Dichlormethan Sauerstoff, reagiert aber nicht weiter.

Die Struktur des DMPA-Komplexes, die zum einen aus der Kristallstruktur des bis(μ -Methanolato)-Komplexes, zum anderen aus einer optimierten Struktur des Peroxo-Komplexes bekannt ist, offenbarte, dass dieses System nicht in der Lage ist, ein externes Substrat zu hydroxylieren. Der aromatische Ring des Liganden wird zwar nicht angegriffen, da aus geometrischen Überlegungen keine entsprechende Orbitalüberlappung stattfinden kann, es kann allerdings auch kein externes Substrat an eines der Kupfer-Zentren binden (Vgl. Kapitel IV.4).

Aus diesem Grund wurde der DMPA-Ligand leicht abgewandelt: Eine der Methylen-Brücken wurde durch eine Ethylen-Brücke ersetzt. Eine optimierte Struktur des Peroxo-Komplexes des neuen uns-DMPA-Systems zeigte, dass mit dieser Veränderung an einem der Kupfer-Zentren eine Koordinationsstelle für ein externes Substrat geschaffen wurde (Vgl. Kapitel V.6). Experimente mit 2,4-di(*tert*-butyl)-Phenol ergaben jedoch keinen Hinweis auf Hydroxylierung des Phenols zum entsprechenden Catechol.

Möglicherweise ist das eingesetzte Phenol mit seinen zwei *tert*-Butyl-Gruppen sterisch zu anspruchsvoll, um an den Kupferkomplex zu binden. Kleinere (dafür allerdings elektronenärmere) Phenole könnten besser geeignet sein. Eine Alternative wäre, Lithium-Phenolate einzusetzen. Diese koordinieren möglicherweise besser an das Kupfer-Zentrum, könnten allerdings Löslichkeitsprobleme in unpolaren Lösungsmitteln nach sich ziehen.

Wie müsste nun ein geeigneter Katalysator zur Nachahmung der Tyrosinase-Reaktion beschaffen sein?

In jedem Fall müsste eine Hydroxylierung des Liganden selbst ausgeschlossen werden, denn andernfalls wäre der Komplex nach einmaligem Durchlauf des

katalytischen Zyklus funktionsunfähig. Wenn der Ligand hydroxyliert ist, entsteht eine verbrückende bis(μ -Phenoxo)-Spezies, die nicht in der Lage ist, erneut molekularen Sauerstoff zu binden. Diese Voraussetzung kann relativ leicht durch geeignete Ligand-Geometrie oder Inaktivierung der potentiell hydroxylierbaren Position, z.B. durch Fluorierung, erreicht werden.

Zweitens muss das Ligandgerüst so beschaffen sein, dass ein externes Substrat genug Platz hat, um an eines der Kupfer-Zentren zu binden, aber gleichzeitig in eine definierte räumliche Position in Bezug auf den gebundenen Sauerstoff gezwungen wird. Diese Geometrie wurde mit dem asymmetrischen Komplex uns-DMPA zu erreichen versucht: Die Abwinklung einer der Pyridin-Arme führt dazu, dass eine Koordinationsstelle frei wird, die bei Besetzung dazu führt, dass das π -System des potentiellen Substrats mit dem σ^* -Orbital des Peroxids überlappen kann.

Die dritte Voraussetzung ist wahrscheinlich am schwierigsten zu realisieren: Bei der Hydroxylierung des Substrats muss dafür gesorgt werden, dass kein Wasser oder Hydroxid entsteht bzw. dass dieses abgebaut wird, denn es würde irreversibel an die Kupferzentren binden und damit eine Bindung von Sauerstoff verhindern. Bei der Tyrosinase entsteht ebenfalls sowohl im Monophenolase- wie auch im Diphenolase-Zyklus eine verbrückende OH-Gruppe. Diese wird bei der Oxidation eines Diphenols zu einem Chinon in Wasser umgewandelt, das dann das aktive Zentrum verlässt, so dass wieder die Cu(I)-Cu(I)-deoxy Form regeneriert wird. Dieser Schritt ist mit den bis heute untersuchten, relativ einfach aufgebauten Systemen, wohl nicht zu erreichen.

VII Literatur

- [1] E. Gaggelli, H. Kozlowski, D. Valensin, G. Valensin, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1995.
- [2] P. Gamez, I. A. Koval, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2004**, 4079.
- [3] R. Malkin, B.G. Malmstroem, *Adv. Enzymol.* **1970**, 33, 177.
- [4] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521.
- [5] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2817.
- [6] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2344.
- [7] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Curr. Opin. Struc. Biol.* **1999**, 9, 677.
- [8] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.
- [9] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 814.
- [10] M. L. Alvarez, J. Y. Ai, W. Zumft, J. Sanders-Loehr, D. M. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 576.
- [11] H. Decker, N. Hellmann, E. Jaenicke, B. Lieb, U. Meissner, J. Markl, *Integr. Comp. Biol.* **2007**, 47, 631.
- [12] B. Salvato, M. Santamaria, M. Beltramini, G. Alzuet, L. Casella, *Biochemistry* **1998**, 37, 14065.
- [13] T. Zlateva, P. DiMuro, B. Salvato, M. Beltramini, *Febs Lett.* **1996**, 384, 251.
- [14] H. Decker, T. Rimke, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 25889.
- [15] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 392.
- [16] J. R. L. Walker, P. H. Ferrar, *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **1998**, 15, 457.
- [17] J. H. Golbeck, K. V. Cammarata, *Plant Physiol.* **1981**, 67, 977.
- [18] Pierpoin.Ws, *Biochem. J.* **1969**, 112, 609.
- [19] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Buldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, 4, 56.
- [20] K. Nishioka, *Eur. J. Biochem.* **1978**, 85, 137.
- [21] R. A. King, M. M. Mentink, W. S. Oetting, *Mol. Biol. Med.* **1991**, 8, 19.

-
- [22] H. S. Mason, *Ann. Rev. Biochem.* **1965**, 34, 595.
- [23] W. S. Oetting, *Pigment Cell Res.* **2000**, 13, 320.
- [24] Y. M. Xu, A. H. Stokes, R. Roskoski, K. E. Vrana, *J. Neurosci. Res.* **1998**, 54, 691.
- [25] M. Asanuma, I. Miyazaki, N. Ogawa, *Neurotox. Res.* **2003**, 5, 165.
- [26] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, 281, 8981.
- [27] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczec, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4546.
- [28] G. Prota, *J. Invest. Dermatol.* **1980**, 75, 122.
- [29] P. Meredith, J. Riesz, *Photochem. Photobiol.* **2004**, 79, 211.
- [30] C. Jaeger, B. Jay, *Human Genetics* **1981**, 56, 299.
- [31] S. Ito, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 883, 155.
- [32] H. S. Mason, W. L. Fowlks, E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2914.
- [33] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563.
- [34] K. D. Karlin, R. W. Cruse, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3372.
- [35] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1139.
- [36] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7841.
- [37] L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Digennaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1611.
- [38] M. Reglier, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1752.
- [39] I. Sanyal, M. Mahroof-Tahir, M. S. Nasir, P. Ghosh, B. I. Cohen, Y. Gultneh, R. W. Cruse, A. Farooq, K. D. Karlin, S. C. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4322.
- [40] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6708.
- [41] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, 308, 1890.

-
- [42] Y. Gultneh, B. Ahvazi, A. R. Khan, R. J. Butcher, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3633.
- [43] B. C. Bookser, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4208.
- [44] K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. Mckown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2121.
- [45] S. P. Foxon, D. Utz, J. Astner, S. Schindler, F. Thaler, F. W. Heinemann, G. Liehr, J. Mukherjee, V. Balamurugan, D. Ghosh, R. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2004**, 2321.
- [46] J. K. Romary, Zacharia.Rd, J. D. Barger, Schiesse.H, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2884.
- [47] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1513.
- [48] H. A. Favre, D. Hellwinkel, W. H. Powell, H. A. Smith, S. S. C. Tsay, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 809.
- [49] D. Utz, F. W. Heinemann, F. Hampel, D. T. Richens, S. Schindler, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1430.
- [50] P. Amudha, P. Akilan, M. Kandaswamy, *Polyhedron* **1999**, 18, 1355.
- [51] L. Casella, M. Gullotti, G. Pallanza, L. Rigoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4221.
- [52] S. Ryan, H. Adams, D. E. Fenton, M. Becker, S. Schindler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2134.
- [53] R. Menif, A. E. Martell, P. J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4723.
- [54] O. J. Gelling, F. Vanbolhuis, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 552.
- [55] K. D. Karlin, Y. Gultneh, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5240.
- [56] M. G. B. Drew, J. Trochagrimshaw, K. P. Mckillop, *Polyhedron* **1989**, 8, 2513.
- [57] S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2429.
- [58] S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2839.
- [59] J. W. Pyrz, K. D. Karlin, T. N. Sorrell, G. C. Vogel, L. Que, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4581.

-
- [60] K. D. Karlin, P. L. Dahlstrom, S. N. Cozzette, P. M. Scensny, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 881.
- [61] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575.
- [62] O. Sander, A. Henß, C. Näther, C. Würtele, M. C. Holthausen, S. Schindler, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, online verfügbar.
- [63] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047.
- [64] V. Mahadevan, Z. G. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11996.
- [65] E. Pidcock, S. DeBeer, H. V. Obias, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1870.
- [66] V. Mahadevan, M. J. Henson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10249.
- [67] M. Taki, S. Teramae, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6367.
- [68] M. J. Henson, M. A. Vance, C. X. Zhang, H. C. Liang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5186.
- [69] X. Ottenwaelder, D. J. Rudd, M. C. Corbett, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9268.
- [70] A. Company, L. Gomez, R. Mas-Balleste, I. V. Korendovych, X. Ribas, A. Poater, T. Parella, X. Fontrodona, J. Benet-Buchholz, M. Sola, L. Que, E. V. Rybak-Akimova, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4997.
- [71] P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, *8*, 567.
- [72] P. Spuhler, M. C. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5961.
- [73] K. D. Karlin, B. I. Cohen, R. R. Jacobson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6194.
- [74] M. S. Nasir, B. I. Cohen, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2482.
- [75] R. S. Himmelwright, N. C. Eickman, C. D. Lubien, K. Lerch, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7339.
- [76] A. W. J. W. Tepper, L. Bubacco, G. W. Canters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 567.

-
- [77] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1591.
- [78] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tuczek, *Chemi. Eur. J.* **2000**, 6, 519.
- [79] G. Battaini, M. De Carolis, E. Monzani, F. Tuczek, L. Casella, *Chem. Commun.* **2003**, 726.
- [80] J. A. Simon, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6413.
- [81] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2965.
- [82] L. Casella, O. Carugo, M. Gullotti, S. Garofani, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2056.
- [83] D. Ghosh, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6597.
- [84] L. Li, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7160.
- [85] G. Battaini, L. Casella, M. Gullotti, E. Monzani, G. Nardin, A. Perotti, L. Randaccio, L. Santagostini, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1197.
- [86] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737.
- [87] C. Gerdemann, C. Eicken, A. Magrini, H. E. Meyer, A. Rompel, F. Spener, B. Krebs, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, 1548, 94.
- [88] A. K. Singh, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3456.
- [89] S. Mandal, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4019.
- [90] M. Schatz, M. Becker, F. Thaler, F. Hampel, S. Schindler, R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, N. N. Murthy, P. Ghosh, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2312.
- [91] K. D. Karlin, R. W. Cruse, Y. Gultneh, A. Farooq, J. C. Hayes, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2668.
- [92] L. Q. Hatcher, M. A. Vance, A. A. N. Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3004.
- [93] K. D. Karlin, M. S. Nasir, B. I. Cohen, R. W. Cruse, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1324.
- [94] T. Plenge, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität (Kiel), **2004**.

-
- [95] W. Flaig, T. Ploetz, A. Kullmer, *Z. Naturforsch. B.* **1955**, 10, 668.
- [96] M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2655.
- [97] S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2429.
- [98] S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2141.

VIII Anhang

VIII.1 Kristallstruktur-Daten

VIII.1.1 [Cu(II)₂(DAPA-O)(OH)](ClO₄)₂

Table VIII.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₁₉ H ₃₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₁₀		
Formula weight	745.37		
Temperature	170(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.8818(9) Å	α= 62.059(12)°.	
	b = 13.9548(14) Å	β= 84.902(14)°.	
	c = 14.6487(18) Å	γ= 81.658(13)°.	
Volume	1407.9(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.758 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.948 mm ⁻¹		
F(000)	760		
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³		
Theta range for data collection	2.61 to 25.03°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -17<=l<=17		
Reflections collected	12085		
Independent reflections	4681 [R(int) = 0.1250]		
Completeness to theta = 25.03°	93.9 %		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4681 / 0 / 353		
Goodness-of-fit on F ²	0.998		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1172		
R indices (all data)	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1319		
Extinction coefficient	0.0055(11)		
Largest diff. peak and hole	0.646 and -1.242 e.Å ⁻³		

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The position of the O-H hydrogen atom was located in difference map, the bond length was set to ideal values and afterwards this atom was refined using a riding model.

Table VIII.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	8437(1)	3860(1)	7919(1)	25(1)
Cu(2)	6252(1)	6048(1)	6745(1)	25(1)
O(1)	7233(5)	5092(3)	8136(2)	28(1)
O(2)	7376(5)	4805(3)	6637(3)	28(1)
C(1)	7163(6)	5239(5)	8969(4)	26(1)
C(2)	6105(6)	6117(5)	9005(4)	26(1)
C(3)	6008(7)	6253(5)	9895(4)	33(1)
C(4)	6922(7)	5524(5)	10762(4)	30(1)
C(5)	7960(7)	4663(5)	10731(4)	32(1)
C(6)	8107(7)	4483(5)	9858(4)	27(1)
C(7)	9309(7)	3576(5)	9902(4)	30(1)
N(1)	9602(5)	3237(4)	9220(3)	28(1)
C(8)	10988(7)	2339(5)	9421(4)	35(1)
C(9)	10378(8)	1378(5)	9407(4)	34(1)
C(10)	9809(8)	1592(5)	8366(4)	36(1)
N(2)	8267(6)	2406(4)	7961(3)	29(1)
C(11)	6721(8)	2011(6)	8639(5)	45(2)
C(12)	7959(10)	2533(6)	6923(5)	53(2)
C(13)	5010(7)	6921(5)	8164(4)	27(1)
N(3)	4891(6)	6987(4)	7255(3)	27(1)
C(14)	3529(7)	7811(5)	6621(4)	34(1)
C(15)	4150(8)	8515(5)	5540(5)	42(2)
C(16)	4593(7)	7924(5)	4894(4)	35(1)
N(4)	6193(6)	7125(4)	5215(3)	33(1)
C(17)	7707(8)	7737(6)	4998(5)	50(2)
C(18)	6356(9)	6579(6)	4554(4)	48(2)
Cl(1)	1682(2)	5269(1)	6470(1)	31(1)
O(11)	1257(5)	4163(4)	7052(3)	41(1)
O(12)	1276(7)	5668(4)	5416(3)	57(1)
O(13)	3478(5)	5259(5)	6562(4)	58(1)
O(14)	702(6)	5933(4)	6884(3)	47(1)
Cl(2)	4236(2)	9660(1)	8193(1)	37(1)
O(21)	3727(7)	10774(4)	7965(4)	64(1)
O(22)	5597(6)	9201(5)	8913(4)	66(2)
O(23)	2817(6)	9020(5)	8628(4)	61(1)
O(24)	4833(7)	9615(4)	7266(3)	55(1)
C(30)	-844(10)	9194(6)	7401(5)	52(2)
Cl(3)	-983(2)	7980(2)	7353(1)	53(1)
Cl(4)	-265(3)	10215(2)	6189(2)	74(1)

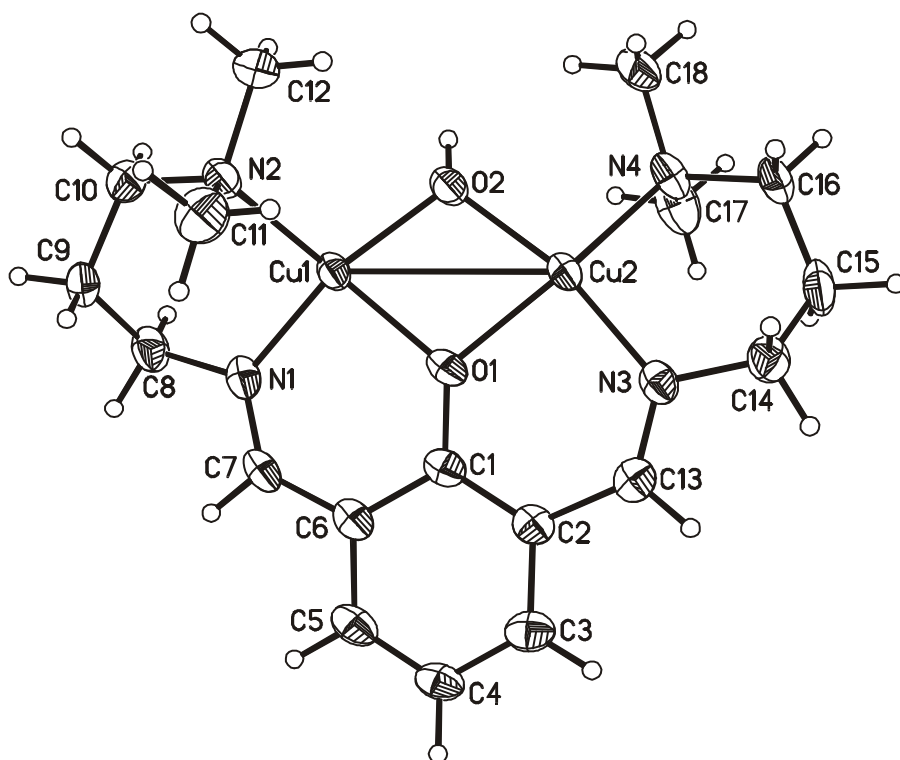


Table VIII.3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-O(2)	1.899(3)	Cu(2)-O(2)	1.899(4)
Cu(1)-N(1)	1.938(4)	Cu(2)-N(3)	1.948(5)
Cu(1)-O(1)	1.986(4)	Cu(2)-O(1)	1.991(3)
Cu(1)-N(2)	2.025(5)	Cu(2)-N(4)	2.031(4)
Cu(1)-Cu(2)	3.0546(11)		
O(2)-Cu(1)-N(1)	165.61(19)	O(2)-Cu(2)-N(3)	162.86(17)
O(2)-Cu(1)-O(1)	76.28(15)	O(2)-Cu(2)-O(1)	76.18(15)
N(1)-Cu(1)-O(1)	92.12(17)	N(3)-Cu(2)-O(1)	90.88(16)
O(2)-Cu(1)-N(2)	99.23(17)	O(2)-Cu(2)-N(4)	98.28(18)
N(1)-Cu(1)-N(2)	95.13(18)	N(3)-Cu(2)-N(4)	97.8(2)
O(1)-Cu(1)-N(2)	146.61(17)	O(1)-Cu(2)-N(4)	158.29(17)
O(2)-Cu(1)-Cu(2)	36.46(12)	O(2)-Cu(2)-Cu(1)	36.47(10)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	131.14(15)	N(3)-Cu(2)-Cu(1)	129.99(12)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	39.86(9)	O(1)-Cu(2)-Cu(1)	39.74(11)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)	128.95(12)	N(4)-Cu(2)-Cu(1)	130.91(15)
C(1)-O(1)-Cu(1)	129.1(3)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	100.39(15)
C(1)-O(1)-Cu(2)	130.5(4)	Cu(2)-O(2)-Cu(1)	107.07(17)
O(1)-C(1)	1.324(6)	C(9)-C(10)	1.508(7)
C(1)-C(2)	1.399(8)	C(10)-N(2)	1.489(7)
C(1)-C(6)	1.421(7)	N(2)-C(12)	1.485(7)
C(2)-C(3)	1.397(7)	N(2)-C(11)	1.497(8)
C(2)-C(13)	1.461(7)	C(13)-N(3)	1.302(7)
C(3)-C(4)	1.380(8)	N(3)-C(14)	1.468(7)
C(4)-C(5)	1.369(9)	C(14)-C(15)	1.502(9)
C(5)-C(6)	1.407(8)	C(15)-C(16)	1.512(9)
C(6)-C(7)	1.445(8)	C(16)-N(4)	1.503(7)
C(7)-N(1)	1.283(7)	N(4)-C(18)	1.476(8)
N(1)-C(8)	1.471(7)	N(4)-C(17)	1.493(8)
C(8)-C(9)	1.499(9)		
O(1)-C(1)-C(2)	120.5(5)	C(8)-C(9)-C(10)	114.4(5)
O(1)-C(1)-C(6)	120.7(5)	N(2)-C(10)-C(9)	115.2(5)
C(2)-C(1)-C(6)	118.8(5)	C(12)-N(2)-C(10)	106.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(5)	C(12)-N(2)-C(11)	108.5(5)
C(3)-C(2)-C(13)	115.6(5)	C(10)-N(2)-C(11)	111.1(5)

C(1)-C(2)-C(13)	124.2(5)	C(12)-N(2)-Cu(1)	111.8(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.4(6)	C(10)-N(2)-Cu(1)	114.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.6(5)	C(11)-N(2)-Cu(1)	104.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(5)	N(3)-C(13)-C(2)	127.5(5)
C(5)-C(6)-C(1)	118.4(5)	C(13)-N(3)-C(14)	114.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)	117.4(5)	N(3)-C(14)-C(15)	112.2(5)
C(1)-C(6)-C(7)	124.1(5)	C(14)-C(15)-C(16)	114.4(6)
N(1)-C(7)-C(6)	128.0(5)	N(4)-C(16)-C(15)	114.1(5)
C(7)-N(1)-C(8)	117.3(4)	C(18)-N(4)-C(17)	108.1(5)
C(7)-N(1)-Cu(1)	125.1(4)	C(18)-N(4)-C(16)	106.5(4)
N(1)-C(8)-C(9)	112.3(5)	C(17)-N(4)-C(16)	109.2(5)

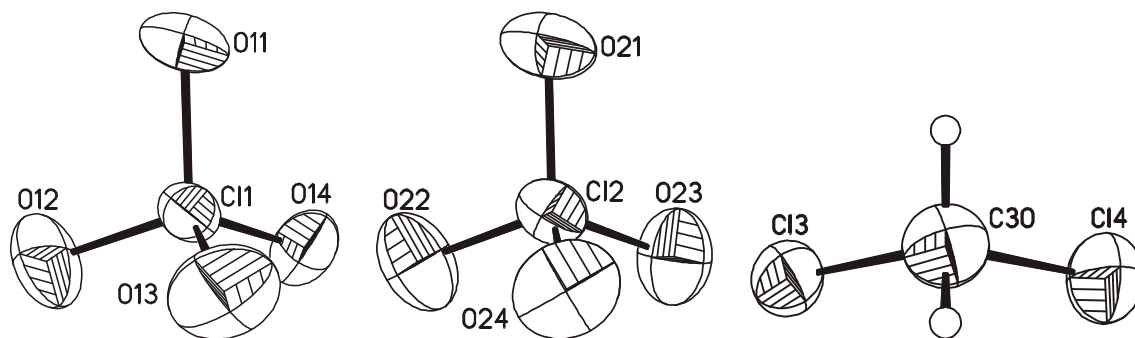


Table VIII.4: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cl(1)-O(12)	1.425(4)	Cl(2)-O(24)	1.424(5)
Cl(1)-O(13)	1.431(4)	Cl(2)-O(22)	1.429(5)
Cl(1)-O(14)	1.435(5)	Cl(2)-O(21)	1.429(5)
Cl(1)-O(11)	1.444(4)	Cl(2)-O(23)	1.443(5)
O(12)-Cl(1)-O(13)	110.3(3)	O(24)-Cl(2)-O(22)	108.6(3)
O(12)-Cl(1)-O(14)	110.1(3)	O(24)-Cl(2)-O(21)	109.1(3)
O(13)-Cl(1)-O(14)	110.2(3)	O(22)-Cl(2)-O(21)	110.1(4)
O(12)-Cl(1)-O(11)	108.8(3)	O(24)-Cl(2)-O(23)	109.2(3)
O(13)-Cl(1)-O(11)	108.5(3)	O(22)-Cl(2)-O(23)	108.9(3)
O(14)-Cl(1)-O(11)	108.9(3)	O(21)-Cl(2)-O(23)	110.9(3)
C(30)-Cl(3)	1.748(8)	C(30)-Cl(4)	1.751(7)
Cl(3)-C(30)-Cl(4)	111.0(4)		

Table VIII.5: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	27(1)	23(1)	22(1)	-7(1)	-6(1)	-2(1)
Cu(2)	28(1)	24(1)	20(1)	-6(1)	-4(1)	-2(1)
O(1)	31(2)	32(2)	20(2)	-10(2)	-6(2)	-4(2)
O(2)	30(2)	30(2)	21(2)	-9(2)	-4(1)	1(2)
C(1)	26(3)	29(3)	22(2)	-9(2)	2(2)	-11(2)
C(2)	24(3)	28(3)	28(3)	-13(2)	-3(2)	-10(2)
C(3)	34(3)	37(4)	34(3)	-21(3)	1(2)	-13(2)
C(4)	35(3)	36(4)	25(3)	-16(2)	0(2)	-17(2)
C(5)	33(3)	37(4)	25(3)	-11(2)	-6(2)	-14(2)
C(6)	27(3)	28(3)	24(2)	-7(2)	-3(2)	-11(2)
C(7)	31(3)	28(4)	22(2)	-3(2)	-7(2)	-8(2)
N(1)	26(2)	23(3)	30(2)	-7(2)	-6(2)	-4(2)
C(8)	32(3)	32(4)	35(3)	-10(2)	-11(2)	2(2)
C(9)	43(3)	22(3)	31(3)	-7(2)	-9(2)	2(2)
C(10)	44(3)	30(4)	32(3)	-15(3)	0(2)	2(3)
N(2)	33(2)	27(3)	22(2)	-7(2)	-5(2)	-3(2)
C(11)	46(4)	40(4)	51(4)	-20(3)	1(3)	-16(3)
C(12)	86(5)	42(5)	35(3)	-22(3)	-22(3)	9(4)
C(13)	28(3)	21(3)	31(3)	-10(2)	5(2)	-13(2)
N(3)	31(2)	21(3)	26(2)	-5(2)	-4(2)	-9(2)
C(14)	29(3)	35(4)	39(3)	-18(3)	-8(2)	0(2)
C(15)	45(4)	24(4)	46(3)	-7(3)	-20(3)	8(3)
C(16)	40(3)	28(4)	24(3)	-2(2)	-8(2)	2(2)
N(4)	30(2)	33(3)	23(2)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(17)	41(4)	42(5)	43(3)	2(3)	0(3)	-14(3)
C(18)	66(4)	45(5)	20(3)	-10(3)	-6(3)	8(3)
Cl(1)	33(1)	34(1)	25(1)	-10(1)	-1(1)	-11(1)
O(11)	36(2)	32(3)	40(2)	-4(2)	6(2)	-9(2)
O(12)	71(3)	57(4)	28(2)	-13(2)	-11(2)	13(3)
O(13)	29(2)	73(4)	78(3)	-36(3)	0(2)	-18(2)
O(14)	45(3)	53(3)	57(3)	-36(2)	1(2)	-9(2)
Cl(2)	36(1)	34(1)	36(1)	-13(1)	-2(1)	1(1)
O(21)	63(3)	45(4)	85(4)	-37(3)	-11(3)	14(2)
O(22)	51(3)	81(4)	52(3)	-21(3)	-17(2)	8(3)
O(23)	47(3)	80(4)	56(3)	-30(3)	9(2)	-22(3)
O(24)	70(3)	56(4)	38(2)	-20(2)	10(2)	-16(3)
C(30)	52(4)	55(5)	51(4)	-27(4)	0(3)	-6(3)
Cl(3)	46(1)	47(1)	63(1)	-19(1)	-10(1)	-10(1)
Cl(4)	70(1)	53(2)	79(1)	-12(1)	-1(1)	-13(1)

Table VIII.6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1O2)	8030	4857	6117	43
H(3)	5299	6860	9904	39
H(4)	6831	5617	11367	36
H(5)	8606	4168	11322	38
H(7)	9961	3183	10511	36
H(8A)	11475	2105	10104	42
H(8B)	11912	2607	8891	42
H(9A)	9407	1144	9909	41
H(9B)	11315	766	9641	41
H(10A)	10770	1848	7861	43
H(10B)	9568	893	8413	43
H(11A)	6901	1930	9326	67
H(11B)	6537	1304	8699	67
H(11C)	5713	2541	8336	67
H(12A)	6949	3065	6629	80
H(12B)	7763	1827	6985	80
H(12C)	8962	2790	6470	80
H(13)	4303	7456	8295	32
H(14A)	3087	8280	6950	41
H(14B)	2570	7440	6594	41
H(15A)	5179	8825	5576	51
H(15B)	3251	9131	5188	51
H(16A)	3620	7527	4937	41
H(16B)	4736	8471	4163	41
H(17A)	7627	8104	5433	75
H(17B)	7727	8283	4268	75
H(17C)	8761	7227	5150	75
H(18A)	7382	6043	4741	71
H(18B)	6456	7124	3828	71
H(18C)	5340	6208	4654	71
H(30A)	19	9061	7912	63
H(30B)	-1965	9441	7630	63

VIII.1.2 [Cu(II)₂(DMPA)(MeO)₂](ClO₄)₂

Table VIII.7: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₃₆ H ₄₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ O ₁₂	
Formula weight	952.77	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.5551(9) Å	α = 110.656(9)°.
	b = 12.7477(10) Å	β = 92.122(10)°.
	c = 15.3326(13) Å	γ = 90.848(9)°.
Volume	2110.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.200 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal size	0.3 x 0.25 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 27.10°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	15480	
Independent reflections	8942 [R(int) = 0.0450]	
Completeness to theta = 27.10°	96.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8942 / 0 / 543	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1086	
R indices (all data)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1171	
Extinction coefficient	0.0134(13)	
Largest diff. peak and hole	0.438 and -0.821 e.Å ⁻³	

All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters except for the disordered C and O atoms. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and were refined using a riding model. One of the two crystallographically ClO₄⁻ anions and methanole molecules is disordered in two orientations and was refined using a split model.

Table VIII.8: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7141(1)	7407(1)	2489(1)	25(1)
Cu(2)	7252(1)	9864(1)	2800(1)	24(1)
O(1)	6131(1)	8647(2)	2578(1)	26(1)
C(51)	4919(2)	8704(2)	2683(2)	32(1)
O(2)	8175(2)	8709(2)	2990(1)	31(1)
C(52)	9321(3)	8794(3)	3317(3)	60(1)
C(1)	6788(2)	8311(3)	5049(2)	32(1)
C(2)	6551(2)	9228(2)	4789(2)	29(1)
C(3)	6965(2)	10294(2)	5300(2)	30(1)
C(4)	7662(2)	10457(3)	6110(2)	39(1)
C(5)	7904(3)	9556(3)	6379(2)	45(1)
C(6)	7470(3)	8489(3)	5857(2)	40(1)
C(7)	6279(3)	7159(3)	4485(2)	37(1)
C(8)	6582(2)	11278(2)	5037(2)	33(1)
C(10)	6278(3)	5508(2)	3069(2)	42(1)
C(11)	5491(3)	5621(2)	2321(2)	38(1)
N(11)	5853(2)	6299(2)	1877(2)	32(1)
C(12)	5214(3)	6368(3)	1147(2)	39(1)
C(13)	4172(3)	5773(3)	839(3)	53(1)
C(14)	3792(3)	5093(3)	1304(3)	60(1)
C(15)	4446(3)	5014(3)	2040(3)	53(1)
C(20)	8110(3)	6371(3)	3839(2)	41(1)
C(21)	8804(3)	5993(2)	2971(2)	35(1)
N(21)	8461(2)	6322(2)	2268(2)	31(1)
C(22)	9078(3)	6035(3)	1503(2)	37(1)
C(23)	10064(3)	5411(3)	1416(2)	48(1)
C(24)	10415(3)	5077(3)	2145(3)	53(1)
C(30)	6548(2)	12255(2)	3942(2)	31(1)
C(31)	5757(2)	11750(2)	3085(2)	28(1)
N(31)	6065(2)	10780(2)	2439(2)	29(1)
C(32)	5429(3)	10363(3)	1637(2)	38(1)
C(33)	4462(3)	10873(3)	1447(2)	45(1)
C(34)	4132(3)	11860(3)	2122(2)	47(1)
C(35)	4781(3)	12309(3)	2943(2)	37(1)
N(2)	7152(2)	11399(2)	4226(2)	27(1)
N(1)	6912(2)	6581(2)	3622(2)	33(1)
C(40)	8394(2)	11717(2)	4441(2)	30(1)
C(41)	8969(2)	11696(2)	3569(2)	29(1)
N(41)	8607(2)	10864(2)	2771(2)	29(1)
C(42)	9099(3)	10790(3)	1973(2)	39(1)
C(43)	9964(3)	11527(3)	1936(3)	45(1)
C(44)	10322(3)	12383(3)	2741(3)	44(1)
C(45)	9813(3)	12473(3)	3568(2)	39(1)
Cl(1)	7324(1)	4934(1)	5868(1)	39(1)
O(3)	7437(2)	5953(2)	6665(2)	63(1)
O(4)	8279(3)	4838(3)	5292(3)	85(1)
O(5)	7316(3)	4006(2)	6176(2)	59(1)
O(6)	6265(3)	4950(2)	5371(3)	84(1)

Table VIII.9: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(2)	7766(1)	7969(1)	5(1)	46(1)
O(7)	7984(4)	8996(3)	-180(3)	52(1)
O(8)	6499(3)	7700(4)	-202(3)	61(1)
O(9)	7939(4)	8184(3)	973(2)	61(1)
O(10)	8397(4)	7091(4)	-542(4)	80(2)
O(7')	7354(15)	7234(15)	449(12)	125(5)
O(8')	9079(11)	8115(11)	467(9)	87(3)
O(9')	7972(9)	7293(9)	-956(7)	62(3)
O(10')	7444(13)	8967(13)	158(11)	98(4)
O(11)	7309(3)	3648(3)	1059(3)	90(1)
C(53)	6747(7)	2698(5)	1090(6)	141(3)
O(12)	10885(4)	7249(4)	120(4)	130(2)
C(54)	11478(19)	7956(18)	1073(15)	165(8)
C(54')	11049(13)	8276(12)	758(10)	104(4)

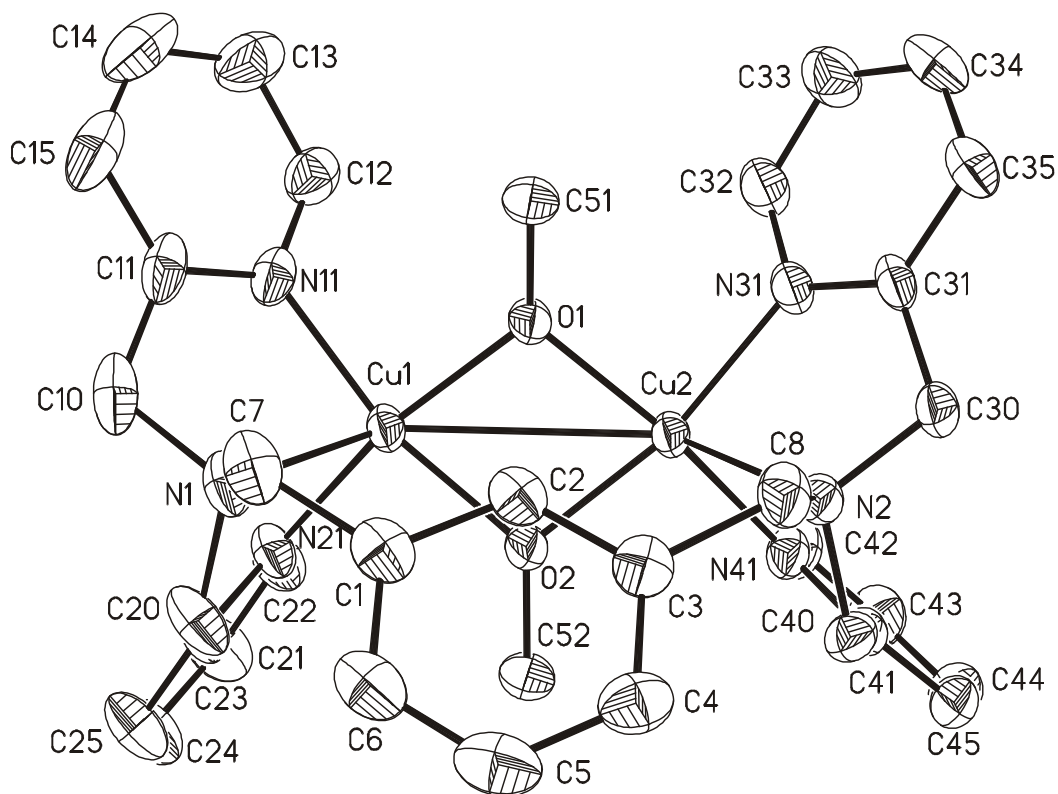


Table VIII.10: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-O(2)	1.9357(19)	Cu(2)-O(2)	1.9270(18)
Cu(1)-O(1)	1.9478(17)	Cu(2)-O(1)	1.9334(18)
Cu(1)-N(11)	1.997(2)	Cu(2)-N(31)	2.000(2)
Cu(1)-N(21)	2.031(2)	Cu(2)-N(41)	2.016(2)
Cu(1)-N(1)	2.348(2)	Cu(2)-N(2)	2.372(2)
Cu(1)-Cu(2)	2.9976(5)		
O(2)-Cu(1)-O(1)	76.90(7)	O(2)-Cu(2)-O(1)	77.45(8)
O(2)-Cu(1)-N(11)	166.89(9)	O(2)-Cu(2)-N(31)	167.40(9)
O(1)-Cu(1)-N(11)	90.80(9)	O(1)-Cu(2)-N(31)	90.90(9)
O(2)-Cu(1)-N(21)	92.97(9)	O(2)-Cu(2)-N(41)	95.53(9)
O(1)-Cu(1)-N(21)	166.08(9)	O(1)-Cu(2)-N(41)	166.15(8)
N(11)-Cu(1)-N(21)	98.35(10)	N(31)-Cu(2)-N(41)	94.83(10)
O(2)-Cu(1)-N(1)	109.37(9)	O(2)-Cu(2)-N(2)	109.86(8)
O(1)-Cu(1)-N(1)	115.54(8)	O(1)-Cu(2)-N(2)	116.71(8)
N(11)-Cu(1)-N(1)	79.86(10)	N(31)-Cu(2)-N(2)	79.51(8)
N(21)-Cu(1)-N(1)	76.62(9)	N(41)-Cu(2)-N(2)	76.81(8)
O(2)-Cu(1)-Cu(2)	39.00(5)	O(2)-Cu(2)-Cu(1)	39.21(6)
O(1)-Cu(1)-Cu(2)	39.26(5)	O(1)-Cu(2)-Cu(1)	39.61(5)
N(11)-Cu(1)-Cu(2)	127.99(7)	N(31)-Cu(2)-Cu(1)	128.35(7)
N(21)-Cu(1)-Cu(2)	128.45(7)	N(41)-Cu(2)-Cu(1)	130.24(6)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)	126.99(6)	N(2)-Cu(2)-Cu(1)	128.29(6)
O(1)-C(51)	1.415(3)	O(2)-C(52)	1.388(3)
Cl(1)-O(4)	1.418(3)	Cl(2)-O(10')	1.273(16)
Cl(1)-O(5)	1.420(3)	Cl(2)-O(10)	1.377(4)
Cl(1)-O(6)	1.421(3)	Cl(2)-O(9)	1.417(4)
Cl(1)-O(3)	1.436(2)	Cl(2)-O(7')	1.423(18)
Cl(2)-O(9')	1.452(11)	Cl(2)-O(8)	1.495(4)
Cl(2)-O(7)	1.455(4)	Cl(2)-O(8')	1.630(12)
O(4)-Cl(1)-O(5)	108.28(18)	O(7')-Cl(2)-O(9')	107.6(8)
O(4)-Cl(1)-O(6)	110.9(2)	O(10)-Cl(2)-O(7)	112.4(3)
O(5)-Cl(1)-O(6)	110.1(2)	O(9)-Cl(2)-O(7)	109.5(2)
O(4)-Cl(1)-O(3)	110.2(2)	O(10)-Cl(2)-O(8)	109.9(3)
O(5)-Cl(1)-O(3)	109.10(18)	O(9)-Cl(2)-O(8)	105.3(3)
O(6)-Cl(1)-O(3)	108.28(18)	O(7)-Cl(2)-O(8)	105.9(2)
O(10)-Cl(2)-O(9)	113.3(3)	O(10')-Cl(2)-O(8')	104.7(8)
O(10')-Cl(2)-O(7')	126.0(10)	O(7')-Cl(2)-O(8')	95.7(8)
O(10')-Cl(2)-O(9')	116.6(8)	O(9')-Cl(2)-O(8')	100.6(6)
O(11)-C(53)	1.382(7)	O(12)-C(54)	1.55(2)
O(12)-C(54')	1.335(14)		

Table VIII.11: Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.390(4)	C(21)-C(25)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.390(4)	N(21)-C(22)	1.336(4)
C(1)-C(7)	1.512(4)	C(22)-C(23)	1.383(4)
C(2)-C(3)	1.376(4)	C(23)-C(24)	1.378(5)
C(3)-C(4)	1.405(4)	C(24)-C(25)	1.363(5)
C(3)-C(8)	1.513(4)	C(30)-N(2)	1.483(3)
C(4)-C(5)	1.379(5)	C(30)-C(31)	1.507(4)
C(5)-C(6)	1.387(5)	C(31)-N(31)	1.346(3)
C(7)-N(1)	1.493(3)	C(31)-C(35)	1.394(4)
C(8)-N(2)	1.482(4)	N(31)-C(32)	1.340(4)
C(10)-C(11)	1.485(5)	C(32)-C(33)	1.373(4)
C(10)-N(1)	1.493(4)	C(33)-C(34)	1.387(5)
C(11)-N(11)	1.346(4)	C(34)-C(35)	1.373(5)
C(11)-C(15)	1.393(5)	N(2)-C(40)	1.479(3)
N(11)-C(12)	1.347(4)	C(40)-C(41)	1.507(4)
C(12)-C(13)	1.388(5)	C(41)-N(41)	1.353(4)
C(13)-C(14)	1.380(6)	C(41)-C(45)	1.380(4)
C(14)-C(15)	1.368(6)	N(41)-C(42)	1.342(4)
C(20)-N(1)	1.463(4)	C(42)-C(43)	1.378(5)
C(20)-C(21)	1.511(4)	C(43)-C(44)	1.372(5)
C(21)-N(21)	1.337(4)	C(44)-C(45)	1.387(5)
C(2)-C(1)-C(6)	118.1(3)	N(2)-C(30)-C(31)	113.0(2)
C(2)-C(1)-C(7)	120.7(3)	N(31)-C(31)-C(35)	121.3(3)
C(6)-C(1)-C(7)	121.1(3)	N(31)-C(31)-C(30)	117.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(3)	C(35)-C(31)-C(30)	120.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.6(3)	C(32)-N(31)-C(31)	118.9(2)
C(2)-C(3)-C(8)	120.1(3)	C(32)-N(31)-Cu(2)	121.42(19)
C(4)-C(3)-C(8)	121.1(3)	C(31)-N(31)-Cu(2)	118.58(18)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(3)	N(31)-C(32)-C(33)	122.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(3)	C(32)-C(33)-C(34)	118.1(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.3(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(3)
N(1)-C(7)-C(1)	113.3(2)	C(34)-C(35)-C(31)	118.9(3)
N(2)-C(8)-C(3)	115.2(2)	C(40)-N(2)-C(8)	111.6(2)
C(11)-C(10)-N(1)	112.7(2)	C(40)-N(2)-C(30)	110.2(2)
N(11)-C(11)-C(15)	120.0(3)	C(8)-N(2)-C(30)	109.2(2)
N(11)-C(11)-C(10)	117.3(3)	C(40)-N(2)-Cu(2)	100.70(15)
C(15)-C(11)-C(10)	122.7(3)	C(8)-N(2)-Cu(2)	121.38(16)
C(11)-N(11)-C(12)	119.7(3)	C(30)-N(2)-Cu(2)	103.14(15)
C(11)-N(11)-Cu(1)	117.7(2)	C(20)-N(1)-C(7)	111.7(2)
C(12)-N(11)-Cu(1)	121.3(2)	C(20)-N(1)-C(10)	110.7(2)
N(11)-C(12)-C(13)	122.3(3)	C(7)-N(1)-C(10)	109.1(2)
C(14)-C(13)-C(12)	118.0(4)	C(20)-N(1)-Cu(1)	101.99(18)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(3)	C(7)-N(1)-Cu(1)	121.04(17)
C(14)-C(15)-C(11)	120.2(4)	C(10)-N(1)-Cu(1)	101.64(17)
N(1)-C(20)-C(21)	111.2(2)	N(2)-C(40)-C(41)	109.8(2)
N(21)-C(21)-C(25)	121.6(3)	N(41)-C(41)-C(45)	121.0(3)
N(21)-C(21)-C(20)	117.5(2)	N(41)-C(41)-C(40)	116.1(2)
C(25)-C(21)-C(20)	120.9(3)	C(45)-C(41)-C(40)	122.9(3)
C(22)-N(21)-C(21)	119.1(2)	C(42)-N(41)-C(41)	118.8(3)
C(22)-N(21)-Cu(1)	122.86(19)	C(42)-N(41)-Cu(2)	122.1(2)
C(21)-N(21)-Cu(1)	117.58(19)	C(41)-N(41)-Cu(2)	118.82(19)
N(21)-C(22)-C(23)	122.0(3)	N(41)-C(42)-C(43)	122.5(3)
C(24)-C(23)-C(22)	118.7(3)	C(44)-C(43)-C(42)	118.9(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.5(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.1(3)
C(24)-C(25)-C(21)	119.2(3)	C(41)-C(45)-C(44)	119.6(3)

Table VIII.12: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	23(1)	19(1)	35(1)	12(1)	5(1)	4(1)
Cu(2)	20(1)	18(1)	35(1)	10(1)	4(1)	2(1)
O(1)	18(1)	22(1)	39(1)	12(1)	5(1)	3(1)
C(51)	18(1)	34(2)	43(2)	13(1)	7(1)	4(1)
O(2)	21(1)	24(1)	51(1)	17(1)	0(1)	1(1)
C(52)	27(2)	39(2)	113(3)	27(2)	-23(2)	2(1)
C(1)	30(1)	38(2)	33(1)	15(1)	14(1)	10(1)
C(2)	28(1)	32(1)	28(1)	12(1)	8(1)	6(1)
C(3)	25(1)	34(2)	31(1)	9(1)	12(1)	5(1)
C(4)	28(1)	47(2)	37(2)	9(1)	4(1)	0(1)
C(5)	35(2)	67(2)	39(2)	25(2)	0(1)	5(2)
C(6)	34(2)	53(2)	43(2)	28(2)	11(1)	12(1)
C(7)	39(2)	36(2)	42(2)	20(1)	20(1)	11(1)
C(8)	31(1)	26(1)	40(2)	7(1)	12(1)	6(1)
C(10)	57(2)	24(1)	51(2)	17(1)	21(2)	6(1)
C(11)	42(2)	20(1)	49(2)	7(1)	21(1)	1(1)
N(11)	33(1)	21(1)	40(1)	8(1)	10(1)	-1(1)
C(12)	36(2)	32(2)	41(2)	5(1)	5(1)	0(1)
C(13)	42(2)	46(2)	54(2)	-1(2)	-1(2)	-5(2)
C(14)	39(2)	48(2)	72(3)	-5(2)	13(2)	-14(2)
C(15)	53(2)	31(2)	67(2)	7(2)	26(2)	-9(2)
C(20)	47(2)	45(2)	42(2)	25(1)	13(1)	24(2)
C(21)	39(2)	29(1)	41(2)	16(1)	11(1)	15(1)
N(21)	33(1)	26(1)	37(1)	15(1)	8(1)	10(1)
C(22)	38(2)	40(2)	37(2)	16(1)	10(1)	13(1)
C(23)	48(2)	56(2)	42(2)	15(2)	20(1)	25(2)
C(24)	49(2)	58(2)	58(2)	23(2)	18(2)	34(2)
C(25)	52(2)	50(2)	48(2)	24(2)	10(2)	27(2)
C(30)	29(1)	20(1)	40(2)	7(1)	4(1)	6(1)
C(31)	29(1)	21(1)	38(1)	13(1)	8(1)	8(1)
N(31)	31(1)	22(1)	36(1)	13(1)	3(1)	5(1)
C(32)	43(2)	31(2)	39(2)	13(1)	1(1)	8(1)
C(33)	51(2)	46(2)	43(2)	21(2)	-7(1)	9(2)
C(34)	41(2)	51(2)	55(2)	26(2)	0(1)	19(2)
C(35)	37(2)	33(2)	43(2)	17(1)	8(1)	14(1)
N(2)	22(1)	21(1)	35(1)	8(1)	4(1)	3(1)
N(1)	37(1)	28(1)	38(1)	16(1)	14(1)	10(1)
C(40)	24(1)	27(1)	36(1)	7(1)	1(1)	-2(1)
C(41)	22(1)	22(1)	45(2)	13(1)	2(1)	2(1)
N(41)	27(1)	22(1)	37(1)	10(1)	6(1)	-1(1)
C(42)	40(2)	33(2)	43(2)	13(1)	11(1)	-2(1)
C(43)	41(2)	48(2)	55(2)	28(2)	14(1)	-2(2)
C(44)	31(2)	41(2)	69(2)	31(2)	5(1)	-10(1)
C(45)	31(1)	29(2)	58(2)	17(1)	-4(1)	-5(1)
Cl(1)	40(1)	26(1)	49(1)	12(1)	1(1)	6(1)
O(3)	62(2)	25(1)	82(2)	-3(1)	-6(1)	-4(1)
O(4)	83(2)	107(3)	98(2)	71(2)	49(2)	36(2)
O(5)	93(2)	29(1)	58(2)	19(1)	11(1)	8(1)
O(6)	71(2)	51(2)	117(3)	19(2)	-48(2)	5(1)
Cl(2)	60(1)	40(1)	37(1)	12(1)	6(1)	-3(1)
O(7)	60(2)	52(2)	57(2)	34(2)	1(2)	-13(2)
O(8)	38(2)	72(3)	85(3)	42(2)	-2(2)	-5(2)
O(9)	89(3)	57(2)	38(2)	21(2)	0(2)	1(2)
O(10)	61(3)	59(3)	87(3)	-17(2)	24(2)	15(2)
O(11)	89(2)	62(2)	108(3)	16(2)	38(2)	7(2)
C(53)	173(7)	69(4)	188(8)	44(5)	109(6)	13(4)
O(12)	122(4)	108(3)	128(4)	-1(3)	56(3)	11(3)

Table VIII.13: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(51A)	4734	9442	3109	47
H(51B)	4666	8140	2931	47
H(51C)	4527	8567	2081	47
H(52A)	9732	9359	3149	91
H(52B)	9681	8076	3041	91
H(52C)	9350	9007	3991	91
H(2)	6091	9115	4243	35
H(4)	7962	11177	6468	46
H(5)	8369	9666	6922	54
H(6)	7637	7884	6051	48
H(7A)	6293	6695	4876	44
H(7B)	5468	7232	4310	44
H(8A)	5743	11202	4901	39
H(8B)	6732	11968	5577	39
H(10A)	6842	4933	2788	51
H(10B)	5824	5257	3490	51
H(12)	5484	6834	836	46
H(13)	3738	5833	328	63
H(14)	3087	4684	1116	72
H(15)	4190	4549	2356	63
H(20A)	8119	5793	4123	49
H(20B)	8469	7059	4291	49
H(22)	8834	6264	1008	45
H(23)	10485	5218	872	58
H(24)	11085	4656	2104	64
H(25)	10010	5136	3424	57
H(30A)	7126	12750	3821	37
H(30B)	6091	12713	4459	37
H(32)	5655	9692	1183	45
H(33)	4036	10562	876	54
H(34)	3465	12221	2017	56
H(35)	4570	12982	3402	44
H(40A)	8771	11192	4691	36
H(40B)	8476	12471	4916	36
H(42)	8844	10214	1419	47
H(43)	10303	11445	1368	54
H(44)	10905	12901	2731	53
H(45)	10041	13059	4124	47
HO11	7863	3448	726	134
H(53A)	7281	2277	1332	211
H(53B)	6467	2235	466	211
H(53C)	6097	2915	1493	211
H(12O)	11238	6641	27	195
H(54A)	11599	8722	1101	247
H(54B)	12219	7640	1144	247
H(54C)	10989	7948	1571	247
H(54D)	10493	8383	1239	157
H(54E)	10934	8828	464	157
H(54F)	11829	8364	1037	157

Ein ganz normaler Tag am Institut für Anorganische Chemie

Die Sonne ist kaum aufgegangen, da betrete ich mein Labor im neuen Institut für Anorganische Chemie. Wie immer ist **Frau Karbstein** bereits da. „Guten Morgen. Ich habe ihnen die Werte der Halogenanalysen auf den Schreibtisch gelegt“, ruft sie mir gut gelaunt entgegen. Danke!

Bei einer Tasse Kaffee sehe ich meine E-mails durch: Arbeitsgruppenseminar am Dienstag, GdCh-Vortrag am Donnerstag und blaue Pillen soll ich auch kaufen... Ich entdecke auch eine E-mail von **Christian Näther**. „Ich konnte die Struktur der neuen Kristalle lösen.“, heißt es da. Danke schön!

Nachdem ich die nachmittägliche Synthese vorbereitet habe, schaue ich erstmal beim Chef vorbei. „Hast du kurz Zeit?“, frage ich. Natürlich hat **Felix Tuczek** Zeit und so sitzen wir die nächste Zeit zusammen und diskutieren gemeinsam die neuesten Ergebnisse. Vielen Dank!

Pünktlich um 11.30 Uhr treffe ich mich dann mit **meinen liebsten Kommilitonen** zum Mittagessen. Zusammen genießen wir die Köstlichkeiten der Mensa und bereden dabei das Wichtigste der letzten und nächsten Tage. Danke euch allen!

„Mahlzeit!“, ruft mir eine fröhliche **Frau Cornelissen** entgegen, „Mittwoch machen **Frau Pehlke** und ich wieder Elementaranalysen.“. Das ist gut, denn ich habe auch wieder zwei Proben. Danke!

Auf dem Rückweg treffe ich rauchenderweise **Professor Bensch** vorm Institut. „Na Ole, haben sie den Durchbruch schon geschafft?“. – „Fast!“, antworte ich ehrlich und ziehe gut gelaunt von dannen. Danke schön!

Doch als ich nach der Mittagspause das Institut wieder betrete, durchfährt mich ein Schock: Auf dem Gang steht **Dr. Peters** und ich habe mein NMR-Röhrchen noch nicht sauber gemacht. Oh je. „Sie können mal ihr Röhrchen abholen und die Daten von ihrer letzten Probe habe ich schon auf den Server gespielt. Das sah ja ganz gut aus...“. Glück gehabt. Danke!

Zurück im Labor klingelt mein Telefon. Es ist **meine Mutter**. „Ja, mir geht’s gut. Ja, ich bekomme auch genug zu essen. Und ja, ich schlafe auch ausreichend.“ - „Und viele Grüße auch von **Papa**. Er kocht am Wochenende was Leckeres, vielleicht kommst du uns ja mal wieder besuchen?!?“. Mhmm, das hört sich gut an. Vielen lieben Dank!

Der Nachmittag am Abzug wird nur zweimal unterbrochen. Zuerst durch eine E-mail von **Professor Max Holthausen**, der mir neueste Informationen zu unseren Rechnungen zukommen lässt. Danke! Und dann durch zwei SMS von **tollen Freunden**: Party am Wochenende? Klar bin ich dabei. Danke schön!

Es ist schon fast dunkel, da klingelt mein Telefon: „Feierabendbier!“, tönt es daraus hervor und so lasse ich den Tag mit **meinen Kollegen** in gemütlicher Runde ausklingen. Danke!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Björn Ole Sander
Geburtstag: 26.03.1981
Geburtsort: Neumünster
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

Aug. 1987 – Juni 1991: Grundschule Brügge
Aug. 1991 – Juni 2000: Alexander-von-Humboldt Schule, Neumünster
Abschluss: Abitur

Hochschulbildung:

Okt. 2000 – Okt. 2004: Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Jan. 2005 – Juli 2005: Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Prof. F. Tuczek
Titel: „Spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zur Ligand-Hydroxylierung eines Tyrosinase Modell-Komplexes“
Sept. 2005 – Dez. 2008: Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel unter Leitung von Prof. F. Tuczek
Titel: „Symmetrische und asymmetrische Chelatliganden für die Modellierung der Tyrosinase-Reaktion mit biomimetischen Kupferkomplexen: Spektroskopische und quantenchemische Studien“

Publikationen und Konferenz-Präsentationen

O. Sander, A. Henß, C. Näther, C. Würtele, M.C. Holthausen, S. Schindler, F. Tucek
"Aromatic Hydroxylation in a Copper Bis(imine) Complex Mediated by a μ - η^2 : η^2
Peroxo Dicopper Core: A Mechanistic Scenario"
Chem. Eur. J. **2008**, *14*, 9714-9729.

Ole Sander, Felix Tucek & Christian Näther
"Bis(N-(2-aminoethyl)-morpholine-copper(II)-bis-tetrafluoroborate"
Acta Cryst. **2005**, *E61*, m824-m825.

F. Paulat, T. Kuschel, C. Näther, V. K. K. Praneeth, O. Sander, N. Lehnert
"Spectroscopic Properties and Electronic Structure of Pentammineruthenium(II)
Dinitrogen Oxide and corresponding Nitrosyl Complexes: Binding Mode of N₂O and
Reactivity"
Inorg. Chem. **2004**, *43*, 6979-6994.

O. Sander, A. Henß, S. Schindler, M.C. Holthausen, F. Tucek
"Spectroscopic and quantum-chemical investigations on a binuclear Cu-*bis*-imine
complex as a model for Tyrosinase"
13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, Wien, **2007**.
(Poster)

O. Sander, F. Tucek
„Spektroskopische Untersuchungen an einem binuklearen Cu-*bis*-imin-Komplex als
Tyrosinase-Modell“
9. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Warnemünde, **2006**.
(Poster)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, 22. Oktober 2008

Björn Ole Sander